

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019665

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-317671
Filing date: 01 November 2004 (01.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 1 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 1 7 6 7 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 3 1 7 6 7 1]

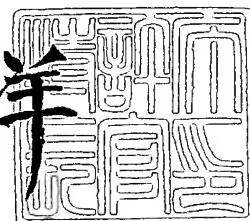
出 願 人 株 式 会 社 ユ ア サ コ ー ポ レ ー シ ョ ン
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 PC16-100YU
【提出日】 平成16年11月 1日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C01B 3/32
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション内
 【氏名】 奥山 良一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション内
 【氏名】 元井 昌司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション内
 【氏名】 山本 好浩
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション内
 【氏名】 芦田 勝二
【特許出願人】
 【識別番号】 000006688
 【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
 【代表者】 神保 徳三郎
【代理人】
 【識別番号】 100127513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 悟
 【電話番号】 03-3272-1711
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-106408
 【出願日】 平成16年 3月31日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 214799
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法において、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に前記有機物を含む燃料と水を供給し、さらに前記隔膜の他方の面に酸化極を設け、前記酸化極に酸化剤を供給すると共に、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加することにより、前記有機物を含む燃料を分解し燃料極側から水素を含むガスを発生させることを特徴とする水素製造方法。

【請求項 2】

前記有機物がアルコールであることを特徴とする請求項 1 に記載の水素製造方法。

【請求項 3】

前記アルコールがメタノールであることを特徴とする請求項 2 に記載の水素製造方法。

【請求項 4】

前記酸化剤が、酸素を含む気体又は酸素であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 5】

前記酸化剤が、過酸化水素を含む液体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 6】

前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧を 300～1000 mV に調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 7】

前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧を 400～600 mV に調整することを特徴とする請求項 6 に記載の水素製造方法。

【請求項 8】

前記酸化剤の供給量を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 9】

前記酸素を含む気体の酸素濃度を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 10】

前記有機物を含む燃料の供給量を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 11】

前記有機物を含む燃料の濃度を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 12】

前記燃料極と前記酸化極に印加する電気エネルギーを調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1～11 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 13】

前記有機物を含む燃料を 100℃以下の温度で分解することを特徴とする請求項 1～12 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 14】

前記温度を 30～90℃の範囲で調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水

素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 3 に記載の水素製造方法。

【請求項 1 5】

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造装置において、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に前記有機物を含む燃料と水を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段、燃料極側から水素を含むガスを取り出す手段を備えてなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 1 6】

前記隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の水素製造装置。

【請求項 1 7】

前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の水素製造装置。

【請求項 1 8】

前記燃料極の触媒が白金-ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 1 9】

前記酸化極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 0】

前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧が 3 0 0 ～ 1 0 0 0 mVであることを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 9 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 1】

前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧が 4 0 0 ～ 6 0 0 mVであることを特徴とする請求項 2 0 に記載の水素製造装置。

【請求項 2 2】

運転温度が 1 0 0 ℃以下であることを特徴とする請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 3】

運転温度が 3 0 ～ 9 0 ℃であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の水素製造装置。

【請求項 2 4】

前記有機物を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする請求項 1 5 ～ 2 3 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 5】

生成した前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする請求項 1 5 ～ 2 4 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素製造方法及びその方法に使用する水素製造装置（充電）

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機物を含む燃料を低温で分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその方法に使用する水素製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題や資源問題への対策が重要になっており、その対策のひとつとして燃料電池の開発が活発に行われている。燃料電池の中でもリン酸型燃料電池（PAFC）や固体高分子型燃料電池（PEFC）は燃料として水素を利用するため、原料の炭化水素やメタノール等を水素に変える改質システムが必要であり、その開発は、燃料電池の開発の中でも特に重要な技術課題となっている。

【0003】

自動車用PEFCの燃料改質については、メタノール、ジメチルエーテル（DME）、エタノール、天然ガス、プロパンやガソリン等が検討されているが、この中では改質温度の最も低いメタノール改質器についての開発が最も進んでおり、現在、その改質方法としては、水蒸気改質、部分酸化改質、両者を併用した併用改質の3つが採用されている（非特許文献1参照）。

【0004】

【非特許文献1】「固体高分子型燃料電池の開発と実用化」第141頁～第166頁、1999年5月28日、（株）技術情報協会発行

【0005】

水蒸気改質は、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ の反応式で示されるものであり、吸熱反応で、改質温度は200～300℃である。

【0006】

部分酸化改質は、酸化ガスに空気を用いた場合には、 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{N}_2$ の反応式で示されるものであり、発熱反応で、改質温度は200～600℃である。

【0007】

併用改質（代表例）は、酸化ガスに空気を用いた場合には、 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/3\text{O}_2 + 4/3\text{N}_2 + 1/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 7/3\text{H}_2 + 4/3\text{N}_2$ の反応式で示されるものであり、部分酸化の、3分の1程度の発熱となり、改質温度は400～600℃である。

【0008】

また、天然ガス、LPG、ガソリン、ナフサ、灯油などの炭化水素系燃料と水とを原料として、燃料電池などの水素利用機器に供給するための水素を発生する装置において、熱効率の高い水素発生装置を提供する発明（特許文献1参照）もあるが、これは、「炭化水素系燃料の供給部と、前記燃料の燃焼部と、水供給部と、前記燃料と水または水蒸気とを混合し被改質ガスを作製するガス混合部と、改質触媒を充填した改質部とを少なくとも具備し、前記改質触媒の触媒作用により前記被改質ガスから水素を含有する改質ガスを発生する水素発生装置であって、前記燃焼部で生成した燃焼排ガスにより、少なくとも前記ガス混合部および前記改質部を隔壁を介して直接加熱」するものであり、改質温度は700℃程度の高いものであった。

【特許文献1】特許第3473900号明細書（請求項1、段落[0001]、[0017]、[0022]）

【0009】

このように、いずれの改質方法を採用しても、水素を製造するためには、200℃以上という高温で改質を行わなければならない、改質触媒の被毒、改質されたガス（水素を含むガス）に含まれるCOの除去、部分酸化改質や併用改質における改質されたガス中への空気中の窒素の混入等の問題があった。

【0010】

触媒を用いずに、低温、低圧で水素を生成することができる水素生成方法及び水素生成装置の発明（特許文献2及び3参照）もあるが、これらは、「気体状の鎖式炭化水素と水蒸気とを含む混合ガス中で直流パルス放電を行って鎖式炭化水素と水蒸気を反応させ、水素と一酸化炭素を生成させることを含む鎖式炭化水素のスチームリフォーミング方法」及び「複数の導電性繊維を束にして構成される放電極であって、炭化水素、有機含酸素化合物から選ばれる一以上の物質と水とを含む原料を供給するための毛管を前記導電性繊維の間に有してなる放電極を備え、前記放電極によりパルス放電を行い、前記毛管により供給される原料の反応を誘起して水素を生成させる水素の生成装置」であるから、水素を生成するために放電極を用いて電気エネルギーを印加しなければならない、外部から多量の電気エネルギーを供給する必要があるものであった。

【特許文献2】特開2001-335302号公報（請求項1、請求項8、段落[0007]、[0025]）

【特許文献3】特許第3476811号明細書（請求項1、段落[0091]、[0112]）

【0011】

また、電気化学的反応により水素を発生させる方法の発明（特許文献4、6参照）、電気化学的方法により発生した水素を利用した燃料電池の発明（特許文献5～7参照）も知られている。

【特許文献4】特許第3328993号公報

【特許文献5】特許第3360349号公報

【特許文献6】米国特許第6,299,744号明細書、米国特許第6,368,492号明細書、米国特許第6,432,284号明細書、米国特許第6,533,919号明細書、米国特許公開2003/0226763号公報

【特許文献7】特開2001-297779号公報

【0012】

特許文献4には、「陽イオン交換膜の対向する両面に1対の電極を設け、一方に設けられた触媒を含む電極に、メタノールと水を少なくとも含む燃料を接触させ、前記1対の電極に電圧を印加して前記電極から電子を取出すことによって前記電極上で前記メタノールおよび水から水素イオンを発生させる反応を進行させ、発生させた前記水素イオンを、前記陽イオン交換膜の対向する1対の面の他方に設けられた電極において、電子の供給により水素分子に変換することを特徴とする、水素発生方法。」（請求項1）の発明が記載され、また、燃料用電極に燃料であるメタノールとともに水または水蒸気を供給し、外部回路を通じて、燃料用電極から電子を引き抜くように電圧を印加することにより、燃料用電極で、 $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+$ の反応を進行させ、このようにして発生した水素イオンを、陽イオン交換膜を通過させ、対向電極側で、 $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$ により、水素を選択的に生成させることが示されており（段落[0033]～[0038]）、さらに、特許文献5には、このような方法で発生させた水素を利用する燃料電池の発明が記載されている（段落[0052]～[0056]）。

特許文献4及び5に記載された発明によれば、低温度で水素を発生させることができる（特許文献4の段落[0042]、特許文献5の段落[0080]）が、水素を発生させるためには、電圧を印加する必要がある、また、水素が発生するのは燃料極の対極側であり、本発明とは明らかに異なる。

【0013】

特許文献6に記載された発明も、特許文献4及び5に記載された発明と同様に、燃料極であるアノード112で生成したプロトンが隔膜110を透過して、対極であるカソード114で水素が発生するものであるが、燃料極をアノードとし対極をカソードとして直流電源120から電圧を印加し、メタノール等の有機物燃料を電気分解するものであり、また、水素が発生するのも燃料極の対極側であるから、本発明とは明らかに異なる。

【0014】

特許文献7には、燃料電池システムにおいて、水素を発生する水素発生極を設けること（請求項1）が記載されているが、「多孔質電極（燃料極）1にアルコールと水を含む液体燃料を供給し、反対側のガス拡散電極（酸化剤極）2に空気を供給し、多孔質電極1の端子とガス拡散電極2の端子との間に負荷をつなぐと、通常の燃料電池の機能を有するMEA2の正極であるガス拡散電極2から負荷を介して多孔質電極1に正の電位が印加されるような電氣的つながりができる。その結果、アルコールは水と反応して炭酸ガスと水素イオンが生成し、生成した水素イオンは電解質層5を経由して、中央のガス拡散電極6で水素ガスとして発生する。ガス拡散電極6では、もう一つの電解質層7との界面で電極反応が起こり、再び水素イオンとなって電解質層7中を移動し、ガス拡散電極2に到達する。ガス拡散電極2では、空気中の酸素と反応して水が生成する。」（段落[0007]）と記載されているから、燃料電池によって発生させた電気エネルギーを用いて水素発生極で水素を発生させ、これを燃料電池に供給するものであり、また、水素が発生するのも燃料極の対極側であるという点では特許文献4～6と同じである。

【0015】

また、プロトン伝導膜（イオン伝導体）を介してアノード（電極A）とカソード（電極B）とが形成された隔膜を備えた反応装置を用いて、電圧を印加し、若しくは印加しないで、又は電気エネルギーを取り出しながら、アルコール（メタノール）を酸化する方法の発明（特許文献8及び9参照）も知られているが、いずれも、アルコールを電気化学セルを用いて酸化させるプロセス（生成物は、炭酸ジエステル、ホルマリン、蟻酸メチル、ジメトキシメタン等）に関するものであり、アルコールからみて還元物である水素を発生させるプロセスではない。

【特許文献8】特許平6-73582号公報（請求項1～3、段落[0050]）

【特許文献9】特許平6-73583号公報（請求項1、8、段落[0006]、[0019]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、上記のような問題を解決するものであり、外部から少量の電気エネルギーを投入し、低温で有機物を含む燃料を分解し、窒素等の混入の少ない水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその水素製造方法の実施に使用する水素製造装置を提供することを課題とする。つまり投入した電気エネルギー以上のエネルギーを有する水素ガスを得ようとするものである。ここで、念のために記載するが、本発明の目的は、投入した電気エネルギー以上の化学エネルギーを有する水素ガスを得ようというものであり、決して熱力学の教えるところのエネルギー保存則を無視するものではない。全体として見ると、有機物燃料の一部が酸化されるため、投入した電気エネルギーに有機物燃料の酸化によって消費された化学エネルギーを含めると100%以下になる。本発明では、従来の水電解による水素製造との違いを明確にするため、投入した電気エネルギーに対する生成した水素の化学エネルギーの比をエネルギー効率として記述する。

【課題を解決するための手段】

【0017】

先に本発明者らは、メタノールを燃料とする直接メタノール型燃料電池を開発する過程で、直接メタノール型燃料電池に外部から電流を供給しない開回路状態にあつて、燃料極と空気極の電圧が一定条件にあるときに、燃料電池の燃料極側から水素が発生することを知見し、特願2003-433710号として出願を行った。さらに本現象について詳細な検討を実施したところ、水素の発生は外部から電流を流さない開回路状態のみでなく、電池として外部に電流を取り出している状態においても水素を発生することを見出した。

さらに検証を進めたところ、開回路状態、放電状態だけでなく充電状態、つまり電解状態でも水素が発生し、しかも、運転条件によっては投入した電気エネルギー以上に、水素が発生していることをつきとめ、本発明に到達した。

【0018】

上記課題を解決するために、本発明においては、以下の手段を採用する。

(1) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法において、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に前記有機物を含む燃料と水を供給し、さらに前記隔膜の他方の面に酸化極を設け、前記酸化極に酸化剤を供給すると共に、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加することにより、前記有機物を含む燃料を分解し燃料極側から水素を含むガスを発生させることを特徴とする水素製造方法。

(2) 前記有機物がアルコールであることを特徴とする前記(1)の水素製造方法。

(3) 前記アルコールがメタノールであることを特徴とする前記(2)の水素製造方法。

(4) 前記酸化剤が、酸素を含む気体又は酸素であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか一の水素製造方法。

(5) 前記酸化剤が、過酸化水素を含む液体であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか一の水素製造方法。

(6) 前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧を300～1000mVに調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれか一の水素製造方法。

(7) 前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧を400～600mVに調整することを特徴とする前記(6)の水素製造方法。

(8) 前記酸化剤の供給量を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれか一の水素製造方法。

(9) 前記酸素を含む気体の酸素濃度を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか一の水素製造方法。

(10) 前記有機物を含む燃料の供給量を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか一の水素製造方法。

(11) 前記有機物を含む燃料の濃度を調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか一の水素製造方法。

(12) 前記水素製造セルに印加する電気エネルギーを調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(11)のいずれか一の水素製造方法。

(13) 前記有機物を含む燃料を100℃以下の温度で分解することを特徴とする前記(1)～(12)のいずれか一の水素製造方法。

(14) 前記温度を30～90℃の範囲で調整することにより、前記運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(13)の水素製造方法。

(15) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造装置において、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に前記有機物を含む燃料と水を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段、燃料極側から水素を含むガスを取り出す手段を備えてなることを特徴とする水素製造装置。

(16) 前記隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする前記(15)の水素製造装置。

(17) 前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする前記(16)の水素製造装置。

(18) 前記燃料極の触媒が白金-ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記(15)～(17)のいずれか一の水素製造装置。

(19) 前記酸化極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記

(15) ~ (18) のいずれかーの水素製造装置。

(20) 前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧が300~1000mVであることを特徴とする前記(15)~(19)のいずれかーの水素製造装置。

(21) 前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧が400~600mVであることを特徴とする前記(20)の水素製造装置。

(22) 運転温度が100℃以下であることを特徴とする前記(15)~(21)のいずれかーの水素製造装置。

(23) 運転温度が30~90℃であることを特徴とする前記(22)の水素製造装置。

(24) 前記有機物を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする前記(15)~(23)のいずれかーの水素製造装置。

(25) 生成した前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする前記(15)~(24)のいずれかーの水素製造装置。

【0019】

ここで、水素製造装置とは、燃料及び酸化剤を供給する手段並びに水素製造セルに電気エネルギーを印加するための電解手段を有しており、さらに、水素製造セルの運転電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量をモニターして、燃料及び酸化剤の供給量若しくは濃度又は印加する電気エネルギーをコントロールする機能を有している。また、水素製造装置を構成する水素製造セルの基本構成は、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給するための構造、前記隔膜の他方の面に酸化極を設け、前記酸化極に酸化剤を供給するための構造を有したものである。

【発明の効果】

【0020】

本発明の水素製造方法及び水素製造装置を採用することにより、室温から100℃以下という従来の改質温度と比較して格段に低い温度で燃料を改質することができるので、改質に必要なエネルギーが少なく済み、また、生成した水素を含むガスに空気中の窒素が混入しないか又は非常に混入量が少なく、かつ、COが含まれないので、比較的高い水素濃度のガスが得られ、CO除去工程が不要であるという効果を奏する。また、水素製造セルに外部から少量の電気エネルギーを供給することにより、投入した電気エネルギー以上の水素を発生することができる。さらに、水素製造セルの電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量をモニターすることによってプロセスコントロールが可能となり、水素製造装置のコンパクト化を図ることができ、製造コストが低減できるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に、本発明を実施するための最良の形態を例示する。

本発明の水素製造方法及び水素製造装置は、基本的に新規なものであり、以下に述べるのは、あくまでも一形態にすぎず、これにより本発明が限定されるものではない。

【0022】

本発明の水素製造装置における水素製造セルは、隔膜と、隔膜の一方の面に燃料極を設け、他方の面に酸化極を設けることを基本的な構成としている。例えば、このような構成のものとして、直接メタノール型燃料電池で採用されているようなMEA（電解質／電極接合体）を採用することができる。

【0023】

MEAの作製方法は限定されるものではないが、燃料極と酸化極（空気極）をホットプレスによって隔膜の両面に接合する従来と同様の方法で作製することができる。

【0024】

隔膜としては、燃料電池において高分子電解質膜として使用されているプロトン導電性固体電解質膜を用いることができる。プロトン導電性固体電解質膜としては、デュボン社のナフィオン膜等のスルホン酸基を持つパーフルオロカーボンスルホン系膜が好ましい。

【0025】

燃料極及び酸化極（空気極）は、導電性を有し、触媒活性を有する電極であることが好ましく、例えば、ガス拡散層に、炭素粉末等からなる担体上に貴金属を担持させた触媒と P T F E 樹脂等の結着剤とナフイオン溶液等のイオン導電性を付与するための物質とを含む触媒ペーストを塗布し乾燥して作製することができる。

ガス拡散層としては、撥水処理を行ったカーボンペーパー等からなるものが好ましい。

燃料極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金-ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものが好ましい。

空気極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金を炭素粉末に担持したものが好ましい。

【0026】

上記のような構成の水素製造装置において、燃料極にメタノール水溶液等の有機物を含む燃料を供給し、空気極に酸素を含む気体である空気を供給すると、特定の条件下で、燃料極に水素を含むガスが発生する。

【0027】

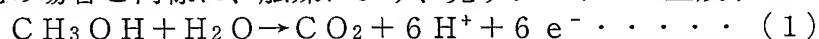
本発明は従来の水素発生方法とは全く異なるものであり、また、現時点ではそのメカニズムを説明することは困難である。以下に現時点での推定を示すが、全く新規な反応が生じている可能性も否定はできない。

【0028】

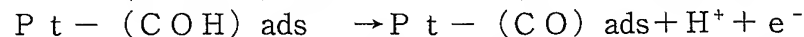
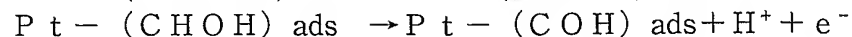
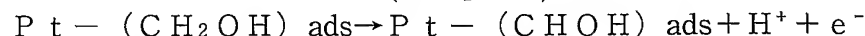
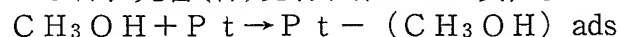
本発明では後述のごとく、30～90℃といった低温で、しかもメタノールと水を供給している燃料極側から80%以上の水素濃度のガスが発生している。しかも、そのガスの発生は両極の運転電圧に依存していることが分かっている。このような結果から水素発生のメカニズムを以下のように推定する。以下、メカニズムの説明を簡単にするため、開回路条件にて説明する。

【0029】

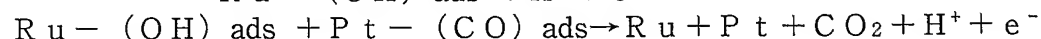
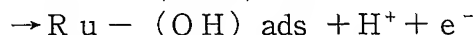
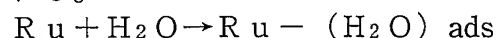
例えば、燃料としてメタノールを使用した場合、燃料極では、直接メタノール型燃料電池の場合と同様に、触媒により、先ずプロトンが生成すると考えられる。



上記(1)の反応は、触媒として Pt-Ru を使用した場合には、メタノールが Pt 表面に吸着し電気化学的酸化反応が以下のように逐次的に起こり表面に強く吸着した吸着化学種を生成することにより進行するといわれている（「電池便覧 第3版」平成13年2月20日、丸善(株)発行、第406頁）。

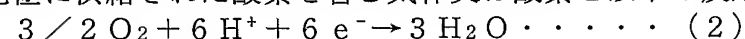


上記の Pt - (CO) ads をさらに酸化するためには水から生成した吸着 OH が必要とされる。



【0030】

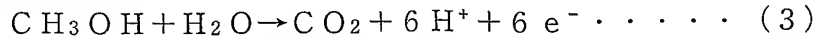
直接メタノール型燃料電池の場合には、上記(1)式の反応により燃料極において生成した H⁺（プロトン）はプロトン導電性固体電解質膜中を移動して、酸化極において、酸化極に供給された酸素を含む気体又は酸素と以下の反応を生じる。



本発明は、燃料極をカソードとし酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを加する（外部から燃料極に e⁻ を供給する）ものであり、酸化極には、外部から e⁻ は供給されないから、この(2)式の反応が起きるためには、酸化極で別の反応が起きて e⁻ が供給される必要がある。

【0031】

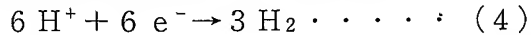
一方、直接メタノール型燃料電池では、ナフィオン等のプロトン導電性固体電解質膜を用いた場合に CH_3OH が燃料極から酸化極側へ透過するクロスオーバー現象が知られており、酸化極において、以下のクロスオーバーメタノールの電解酸化反応が起きている可能性がある。



この(3)式の反応が起きれば、この反応により生成した e^- が供給されて上記(2)式の反応が起きる。

【0032】

そして、上記(3)式の反応により生成した H^+ (プロトン) はプロトン導電性固体電解質膜中を移動して、燃料極において、以下の反応が起き、水素が発生する。

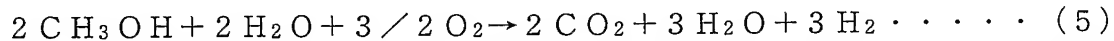


ここで、上記(1)式の反応により燃料極において生成した H^+ と e^- の酸化極への移動と、上記(3)式の反応により酸化極において生成した H^+ と e^- の燃料極への移動は見かけ上打ち消されていると考えられる。

その場合には、酸化極においては、上記(3)式の反応により生成した H^+ と e^- により上記(2)式の反応が起き、燃料極においては、上記(1)式の反応により生成した H^+ と e^- により上記(4)式の反応が起きると推定される。

【0033】

燃料極上で(1)式と(4)式の反応が進行し、酸化極上で(2)式と(3)式の反応が進行すると仮定すると、トータルとして、以下の(5)式が成立することが考えられる。

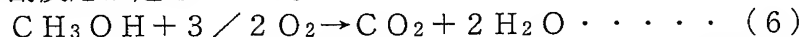


この反応の理論効率は、59% (水素3モルの発熱量/メタノール2モルの発熱量) となる。

【0034】

また、後述する実施例のように、運転温度の高い方が、水素が発生しやすいことからみて、外部からの反応熱が供給されて、吸熱反応である上記(1)及び(3)式の反応が右辺に進行していることが考えられる。

メタノールに関しては、上記(1)及び(3)式の反応以外に、クロスオーバー現象により、燃料極から透過したメタノールが空気極触媒の表面で酸素によって酸化される以下の副反応が起きている。



この(6)式の反応は発熱反応であるから、この発熱によって上記(1)及び(3)式の反応の熱量が供給されるとして理解できる。

【0035】

本発明の水素製造セルは電解時における水素発生メカニズムと類似のメカニズムが上記の開回路条件での水素発生メカニズムで生じているものと考えられる。但し、開回路条件の場合と異なり、電解電流相当分の H^+ が酸化極から燃料極に移動することで電気的中性条件を保つ必要があるため、燃料極では(1)式より(4)式が、酸化極では(2)式より(3)式が進行するものと考えられる。

すなわち、本発明は、燃料極をカソードとし酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する(外部から燃料極に e^- を供給する)ものであるから、基本的には電気分解が起きており、後述する実施例から明らかなように、印加する電気エネルギー(印加電圧)を大きくすれば、水素が多く発生しているが、これは、外部から燃料極に供給される e^- が多くなり、上記(3)式のメタノールの電解酸化反応及び上記(4)式の反応 $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$ が促進されたためと考えられる。

【0036】

しかしながら、エネルギー効率は、酸素(空気)の供給量が少ない、印加電圧(運転電圧)が400~600mVという低い範囲で高くなっているから、この範囲では、電気分

解だけでなく、他の反応が起きてエネルギー効率を高めていることが推定される。すなわち、上記運転電圧の低い範囲では、上記(2)式の $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ の反応が起きにくいために、上記(1)式の反応によって生成した H^+ が、上記(4)式の反応に関与している可能性がある。

【0037】

ここで、セルの電位がどのような意味を持つかについて説明する。一般に電解質膜を挟んで両極にガス電極を構成したセルの電圧は、電解質内を導電するイオンの両極での化学ポテンシャルの差によって発生する。

つまり、両極における分極を無視すると、電解質にプロトン(水素イオン)導電性固体電解質膜を用いているため、観測している電圧はセルの両極での水素の化学ポテンシャル、言いかえると水素分圧の差を示している。

【0038】

本発明においては、後述する実施例のように、運転電圧が一定範囲にある場合に、燃料極側から水素が発生しているので、両極での水素の化学ポテンシャルの差が一定範囲になった場合に、上記(1)～(6)式の反応が進み、水素が発生すると推定される。

【0039】

本発明においては、水素製造セルに外部から少量の電気エネルギー印加し、燃料極と酸化極(空気極)との間の運転電圧を調整することにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

運転電圧は300～1000mVに調整することが好ましい。400～600mVに調整することがより好ましい。

【0040】

運転電圧及び/又は水素を含むガスの発生量(水素生成速度)は、以下の実施例に示すとおり、酸化剤(酸素を含む気体又は酸素、過酸化水素を含む液体)の供給量を調整すること、酸素を含む気体中の酸素濃度を調整すること、有機物を含む燃料の供給量を調整すること、有機物を含む燃料の濃度を調整すること、印加する電気エネルギーを調整すること(印加する電流密度を調整すること、さらには定電圧制御が可能な電源、いわゆるポテンショスタッドを用いることによって印加する電圧を調整すること)によって、調整することができる。

【0041】

本発明においては、有機物を含む燃料を100℃以下で分解することができるから、水素製造装置の作動温度を100℃以下にすることができる。作動温度は、30～90℃とすることが好ましい。運転温度を30～90℃の範囲で調整することにより、以下の実施例に示すとおり、運転電圧及び/又は水素を含むガスの発生量を調整することができる。

なお、100℃以上での運転が必要であった従来の改質技術では、水は水蒸気になり、有機物を含む燃料はガス化し、このような条件下で水素を発生させても、水素を分離する手段を別途用いる必要があるため、本発明は、この点において有利である。

しかし、有機物を含む燃料を100℃以上の温度で分解すると、上記のようなデメリットはあるが、本発明は、本発明の水素製造装置を100℃を若干超える温度で作動させることを否定するものではない。

【0042】

推定される原理から考えて、有機物を含む燃料としては、プロトン導電性の隔膜を透過し、電気化学的に酸化されてプロトンを生成するものであればよく、メタノールなどのアルコールが好ましい。有機物を含む燃料は水と共に供給されるから、アルコールと水を含む溶液、その中でも、メタノールを含む水溶液が好ましい。なお、上記した燃料の一例としてのメタノールを含む水溶液は、少なくともメタノールと水を含む溶液であり、水素を含むガスを発生する領域において、その濃度は任意に選択することができる。

【0043】

酸化剤としては、気体又は液体の酸化剤を使用することができる。気体の酸化剤としては、酸素を含む気体又は酸素が好ましい。酸素を含む気体の酸素濃度は、10%以上が特

に好ましい。液体の酸化剤としては、過酸化水素を含む液体が好ましい。

【0044】

本発明においては、水素製造装置に投入した燃料が該装置内で一回で消費され、水素に分解される割合は低いので、燃料の循環手段を設けて、水素への変換率を高めることが好ましい。

【0045】

本発明の水素製造装置は、燃料極側から水素を含むガスを取り出す手段を備えており、水素を回収するものであるが、二酸化炭素も回収することが好ましい。100℃以下という低い温度で運転するものであるから、水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を、簡便な手段により設けることができる。

次に、本発明の実施例を示すが、触媒、P T F E、ナフィオンの割合等、触媒層、ガス拡散層、電解質膜の厚さ等は適宜変更し得るものであり、実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

【0046】

本実施例の水素製造セルは代表的な直接メタノール型燃料電池と同じ構造とした。

その水素製造セルの概略を図1に示す。

すなわち、電解質にデュポン社製プロトン導電性電解質膜（ナフィオン115）を用い、空気極にはカーボンペーパー（東レ製）を5%濃度のポリテトラフルオロエチレン分散液に浸漬したのち、360℃で焼成して撥水处理し、その片面に空気極触媒（白金担持カーボン：田中貴金属製）とP T F E微粉末と5%ナフィオン溶液（アルドリッチ製）を混合して作製した空気極触媒ペーストを塗布して空気極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、空気極触媒、P T F E、ナフィオンの重量比は65%：15%：20%とした。このようにして作製した空気極の触媒量は白金換算で1mg/cm²であった。

【0047】

さらに同じ方法を用いてカーボンペーパーを撥水处理し、さらにその片面に燃料極触媒（白金ルテニウム担持カーボン：田中貴金属製）とP T F E微粉末と5%ナフィオン溶液を混合して作製した燃料極触媒ペーストを塗布して燃料極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、燃料極触媒、P T F E、ナフィオンの重量比は55%：15%：30%とした。このようにして作製した燃料極の触媒量は白金-ルテニウム換算で1mg/cm²であった。

【0048】

上記、電解質膜、空気極触媒付きガス拡散層、燃料極触媒付きガス拡散層を140℃、100kg/cm²でホットプレスによって接合してMEAを作製した。このようにして作製したMEAの有効電極面積は60.8cm²であった。作製後の空気極及び燃料極の触媒層、ガス拡散層の厚さは、それぞれ、約30μm、および170μmではほぼ同じであった。

【0049】

上記のMEAを、それぞれ、空気を流すため、および燃料を流すための流路を設け、さらに、ガスリークを防止するためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板、燃料極セパレータ板によって挟み込み、単セルを構成した。また、燃料および空気のリークを防止するためにMEAの周辺部にはシリコンゴム製のパッキングを設けた。

【0050】

このようにして作製した水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度50℃で、空気極側に空気を10～80ml/分の流量、燃料極側に1Mのメタノール水溶液（燃料）を5ml/分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、ガス組成、エネルギー効率について検討を行った。なお、投入した電気エネルギーに対する生成した水素の化学エネルギーの比をエネルギー効率とした。また、発生ガス中の

水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

なお、エネルギー効率は以下の計算式により算出した。

計算方式

エネルギー効率(%) = (H₂ 燃焼熱 / 印加した電気エネルギー) * 100

1 分間の生成した H₂ 燃焼熱 (kJ) = (H₂ 生成速度 / 24.47 / 1000) * 286 kJ/mol [HHV]

1 分間に印加した電気エネルギー (kJ) = [電圧 mV / 1000 * 電流 * 60 sec] Wsec / 1000

【0051】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 2 に示す。

電流密度 40 mA / cm² 以下の条件で水素発生効率（水素発生 of 電気量効率）100 % 以上の領域（図 2 において水素発生効率が 100 % の線を破線で示してある）があり、この領域で運転を行えば、投入電気エネルギー以上の水素が得られることが分った。

【0052】

図 3 に図 2 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素発生量（水素生成速度）は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、600 mV 以上では水素発生量はほぼ一定となること、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいことが分った。

【0053】

印加した電流密度と運転電圧の関係を図 4 に示す。

図 2 で認められた水素発生効率 100 % 以上の領域はいずれも図 4 の 600 mV 以下の運転電圧であった。

【0054】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 5 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100 % 以上であり、特に、運転電圧 600 mV 以下で、空気流量 30 ~ 50 ml / 分の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0055】

次に、温度 50 °C、燃料流量 5 ml / 分、空気流量 50 ml / 分、電流密度 4.8 mA / cm² の条件でガスを発生させ、ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、発生ガス中には水素が約 86 % 含まれ、水素生成速度は 7.8 ml / 分であることが確認された。なお、CO は検出されなかった。

【実施例 2】

【0056】

実施例 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 30 °C で、空気極側に空気を 10 ~ 70 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml / 分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0057】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 6 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 7 に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図 8 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 10 ml / 分の場合には、600 mV 以上で水素発生量はほぼ一定となるが、空気流量 30 ml / 分の場合には、800 mV 以上で増加の傾向を示し、これよりさらに空気流量が多い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分った。

【0058】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 9 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100 % 以上であり、特に、運転

電圧 600 mV 以下で、空気流量 30 ml / 分の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【実施例 3】

【0059】

セル温度を 70℃とした以外は、実施例 2 と同じ条件で試験を実施し、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0060】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 10 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 11 に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図 12 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 10 ml / 分の場合には、600 mV 以上で水素発生量はほぼ一定となるが、空気流量 30 ml / 分の場合には、800 mV 以上で増加の傾向を示し、これよりさらに空気流量が多い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分かった。

【0061】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 13 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100% 以上であり、特に、運転電圧 600 mV 以下で、空気流量 10～30 ml / 分の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【実施例 4】

【0062】

実施例 1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 90℃で、空気極側に空気を 10～200 ml / 分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml / 分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0063】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 14 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 15 に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図 16 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 300 mV 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 10 ml / 分の場合には、500 mV 以上で水素発生量はほぼ一定となるが、空気流量 50～100 ml / 分の場合には、800 mV 以上で増加の傾向を示し、空気流量 200 ml / 分の場合には、800 mV 以上でないと水素が発生しないことが分かった。

【0064】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 17 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100% 以上であり、特に、運転電圧 500 mV 以下で、空気流量 50 ml / 分の場合に、エネルギー効率が低いことが分かった。

【0065】

次に、実施例 1～4 の各温度における空気流量 50 ml / 分の場合の、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 18 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 19 に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図 20 に示す。

これより、水素発生量は温度に依存する傾向を示し、運転温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素発生量も多いことが分かった。

【0066】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 21 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100% 以上であり、特に、600 mV 以下で、エネルギー効率が低いことが分かった。

【実施例 5】

【0067】

実施例1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を50ml/分の流量で、燃料極側の燃料流量を、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0ml/分と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0068】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図22に、運転電圧と水素生成速度の関係を図23に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図24に示す。

水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧400mV以上で水素が発生し、燃料流量が多い方が水素が発生しやすく、いずれの燃料流量の場合でも、水素生成速度は800mV以上で増加する傾向が観測された。

【0069】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図25に示す。

いずれの燃料流量の場合も、運転電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧600mV以下で、エネルギー効率が高いことが分かった。

【実施例6】

【0070】

実施例1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を50ml/分の流量、燃料極側に燃料を5ml/分の定流量で、燃料濃度を0.5、1、2、3Mと変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、エネルギー効率について検討を行った。

【0071】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図26に、運転電圧と水素生成速度の関係を図27に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図28に示す。

これより、いずれの燃料濃度においても、0.02A/cm²以上の領域では、印加した電流密度と水素生成速度はほぼ比例することが分かった。

また、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧400mV以上で水素が発生し、燃料濃度が高い方が低い運転電圧でも水素が発生しやすく、燃料濃度が2M、3Mの場合には、400～500mVで急激に水素生成速度が大きくなること、燃料濃度が1Mの場合には、400～800mVで水素生成速度はほぼ一定であるが、800mV以上で増加の傾向を示し、これよりさらに燃料濃度が低い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分かった。

【0072】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図29に示す。

燃料濃度が0.5Mの場合を除いて、運転電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧600mV以下で、燃料濃度が1、2、3Mの場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。なお、燃料濃度が0.5Mの場合は、低電圧の領域で水素発生がないため、エネルギー効率の挙動は、他の条件の場合と全く異なるものとなった。

【実施例7】

【0073】

実施例1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、燃料極側に濃度1Mの燃料を5ml/分の定流量で、酸化極側に酸化ガスを14.0ml/分の流量、酸素濃度を10、21、40、100%と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて酸化極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。ここで、酸素濃度21%のガスには空気を用い、酸素濃度10%のガスには空気に窒素を混合することによって調

製したもの、酸素濃度 40% のガスには空気に酸素（酸素濃度 100%）を混合することによって調製したものを用了。

【0074】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 30 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 31 に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図 32 に示す。

これより、いずれの酸素濃度においても、 0.03 A/cm^2 以上の領域では、印加した電流密度と水素生成速度はほぼ比例することが分かった。

また、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、酸素濃度が高い方が低い運転電圧でも水素が発生しやすく、400～800 mV で水素生成速度はほぼ一定であるが、800 mV 以上で増加の傾向を示した。

【0075】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 33 に示す。

印加電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100% 以上であり、特に、印加電圧 600 mV 以下で、酸素濃度が高い場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【実施例 8】

【0076】

実施例 1 と同じ水素製造セル（但し、空気極は、液体を流す酸化極とした）を用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 30℃、50℃、70℃、90℃で、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分の流量、酸化極側に 1 M の H_2O_2 （過酸化水素）を 2.6～5.5 ml/分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて酸化極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

ここで、過酸化水素の流量は、各温度において開回路電圧が 500 mV となるように調製した。

【0077】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図 34 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 35 に、印加した電流密度と運転電圧の関係を図 36 に示す。

これより、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 500 mV 以上で水素が発生し、800 mV 以上で増加の傾向を示し、運転温度が高い方が水素が発生しやすいことが分かった。

【0078】

また、運転電圧（印加電圧）とエネルギー効率の関係を図 37 に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は 100% 以上であり、特に、運転電圧 800 mV 以下で、温度 90℃ の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0079】

ここで、重要な点は、本実施例では水素製造セルに外部から印加した電流以上の水素を取り出していることである。言いかえると本発明の水素製造セルでは、投入した電気エネルギー以上のエネルギーの水素を製造していることになる。しかも、30～90℃といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造方法であると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】実施例における水素製造セルの概略図である。

【図 2】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度 50℃）を示す図である。

【図 3】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（温度 50℃）を示す図である。

【図 4】異なる空気流量における印加した電流密度と運転電圧との関係（温度 50℃）を示す図である。

【図 5】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係（温度 50℃）を示す図である。

示す図である。

【図 6】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度 3 0℃）を示す図である。

【図 7】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（温度 3 0℃）を示す図である。

【図 8】異なる空気流量における印加した電流密度と運転電圧との関係（温度 3 0℃）を示す図である。

【図 9】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係（温度 3 0℃）を示す図である。

【図 1 0】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度 7 0℃）を示す図である。

【図 1 1】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（温度 7 0℃）を示す図である。

【図 1 2】異なる空気流量における印加した電流密度と運転電圧との関係（温度 7 0℃）を示す図である。

【図 1 3】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係（温度 7 0℃）を示す図である。

【図 1 4】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度 9 0℃）を示す図である。

【図 1 5】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係（温度 9 0℃）を示す図である。

【図 1 6】異なる空気流量における印加した電流密度と運転電圧との関係（温度 9 0℃）を示す図である。

【図 1 7】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係（温度 9 0℃）を示す図である。

【図 1 8】異なる温度における印加した電流密度と水素生成速度との関係（空気流量 5 0 m l / 分）を示す図である。

【図 1 9】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係（空気流量 5 0 m l / 分）を示す図である。

【図 2 0】異なる温度における印加した電流密度と運転電圧との関係（空気流量 5 0 m l / 分）を示す図である。

【図 2 1】異なる温度における運転電圧とエネルギー効率の関係（空気流量 5 0 m l / 分）を示す図である。

【図 2 2】異なる燃料流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 3】異なる燃料流量における運転電圧と水素生成速度との関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 4】異なる燃料流量における印加した電流密度と運転電圧との関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 5】異なる燃料流量における運転電圧とエネルギー効率の関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 6】異なる燃料濃度における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 7】異なる燃料濃度における運転電圧と水素生成速度との関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 8】異なる燃料濃度における印加した電流密度と運転電圧との関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 2 9】異なる燃料濃度における運転電圧とエネルギー効率の関係（温度 5 0℃）を示す図である。

【図 3 0】異なる酸素濃度における印加した電流密度と水素生成速度との関係（温度

5 0 ℃) を示す図である。

【図 3 1】異なる酸素濃度における運転電圧と水素生成速度との関係 (温度 5 0 ℃) を示す図である。

【図 3 2】異なる酸素濃度における印加した電流密度と運転電圧との関係 (温度 5 0 ℃) を示す図である。

【図 3 3】異なる酸素濃度における運転電圧とエネルギー効率の関係 (温度 5 0 ℃) を示す図である。

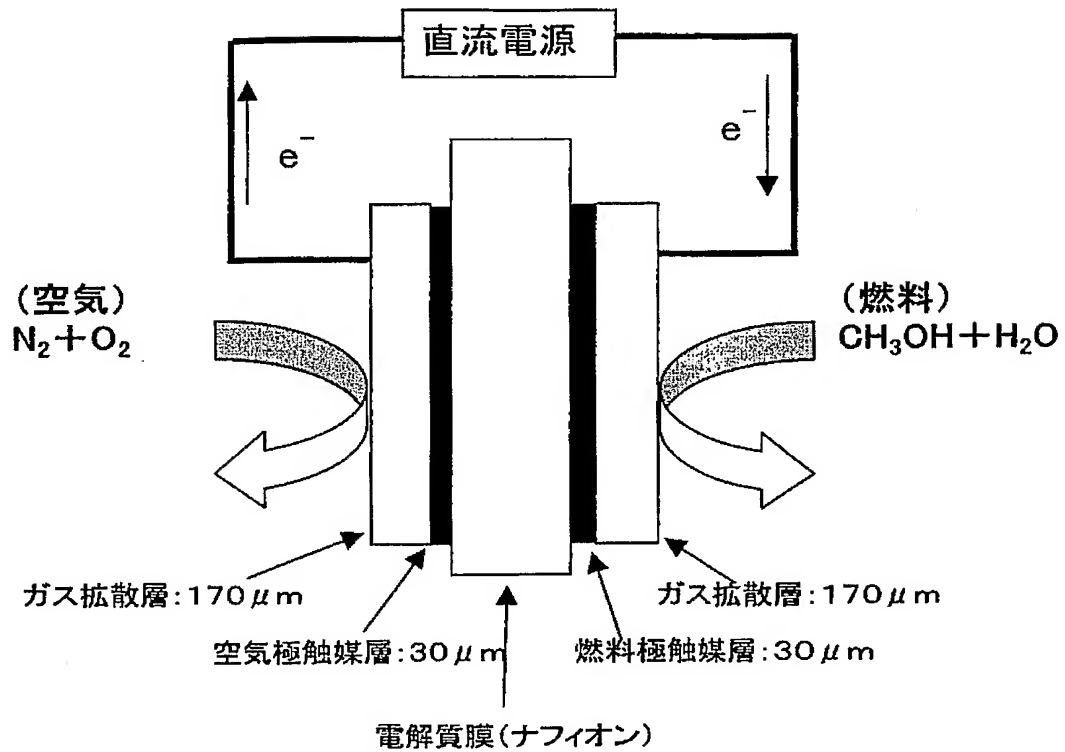
【図 3 4】異なる温度における印加した電流密度と水素生成速度との関係 (酸化剤: H_2O_2) を示す図である。

【図 3 5】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係 (酸化剤: H_2O_2) を示す図である。

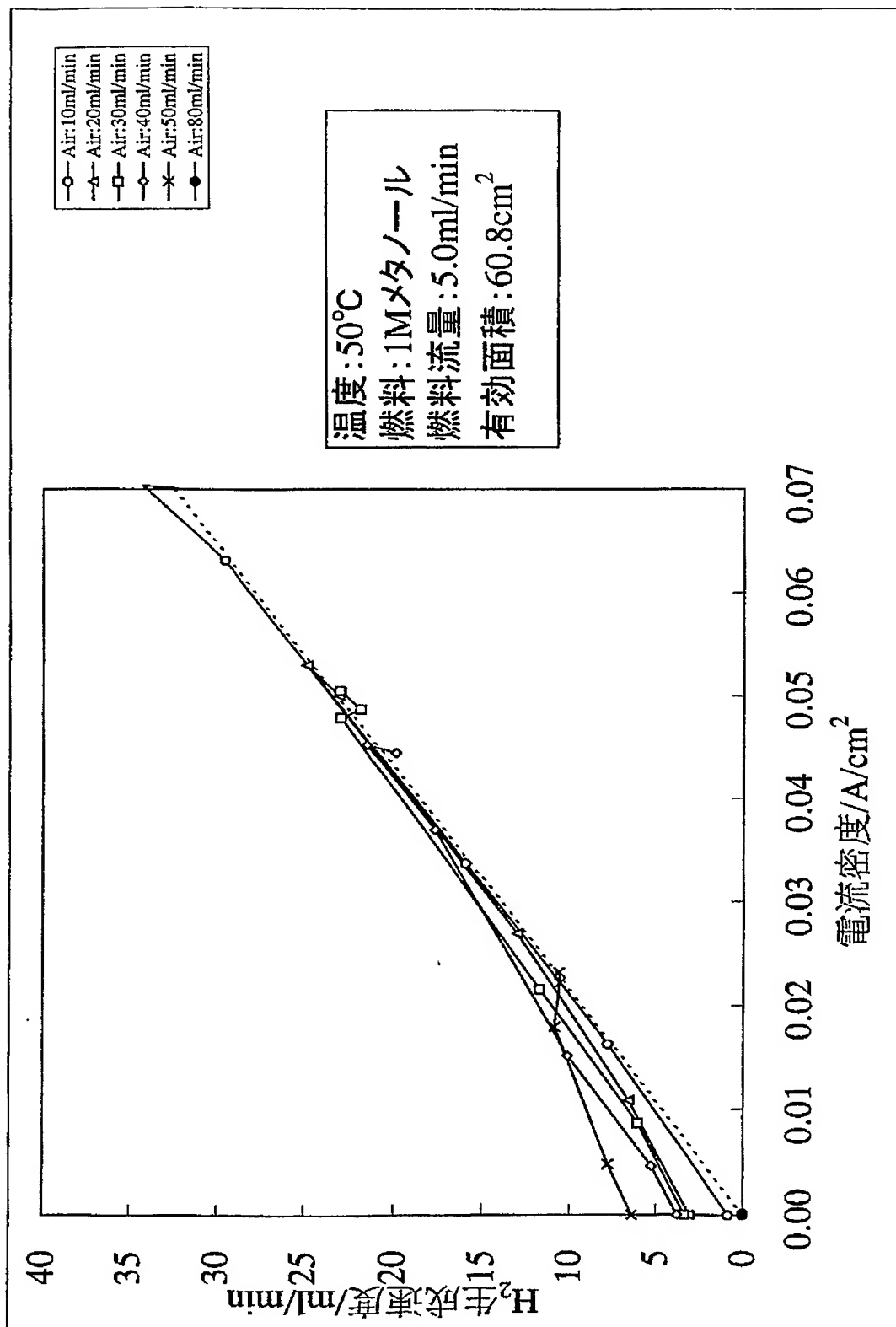
【図 3 6】異なる温度における印加した電流密度と運転電圧との関係 (酸化剤: H_2O_2) を示す図である。

【図 3 7】異なる温度における運転電圧とエネルギー効率の関係 (酸化剤: H_2O_2) を示す図である。

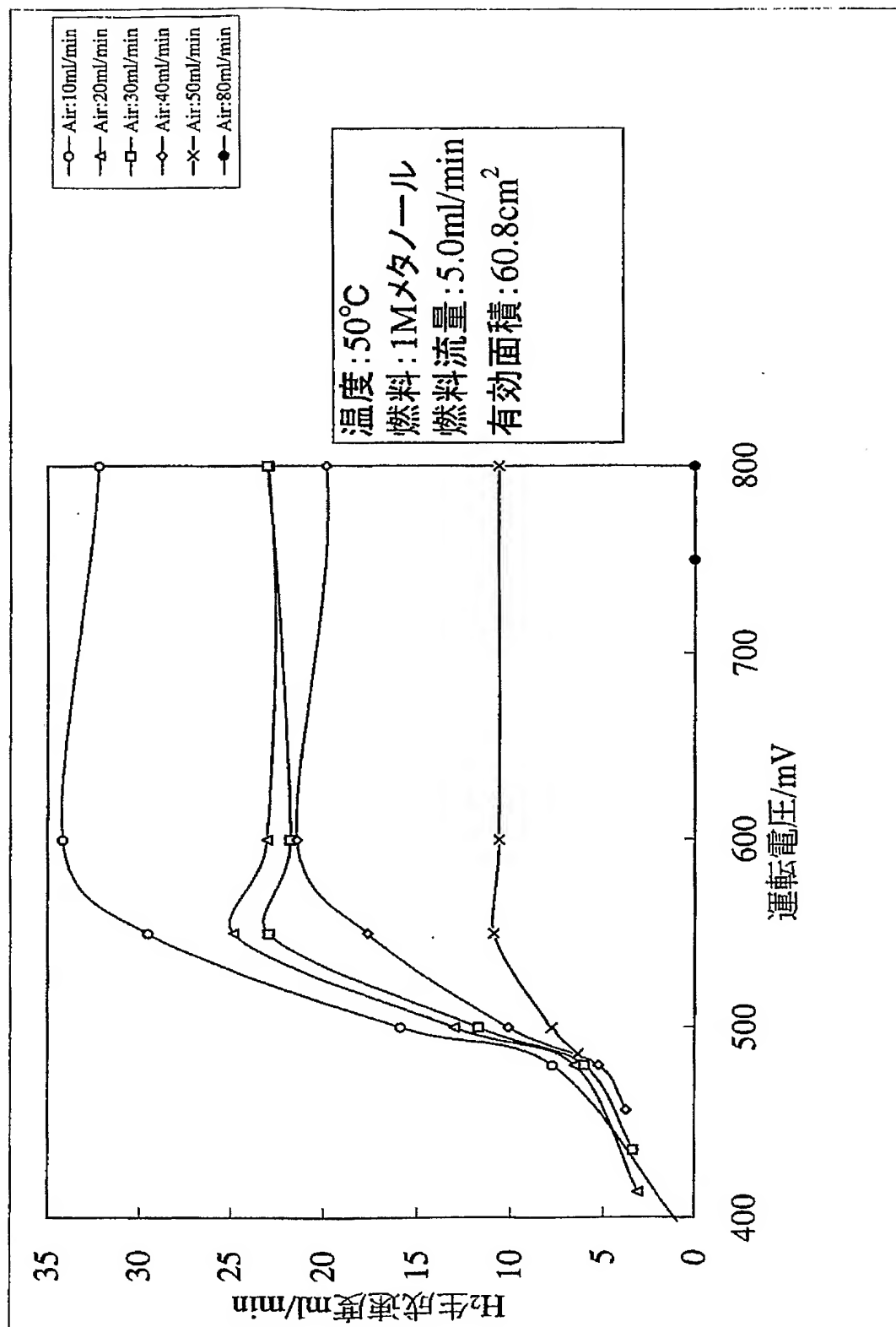
【書類名】 図面
【図 1】



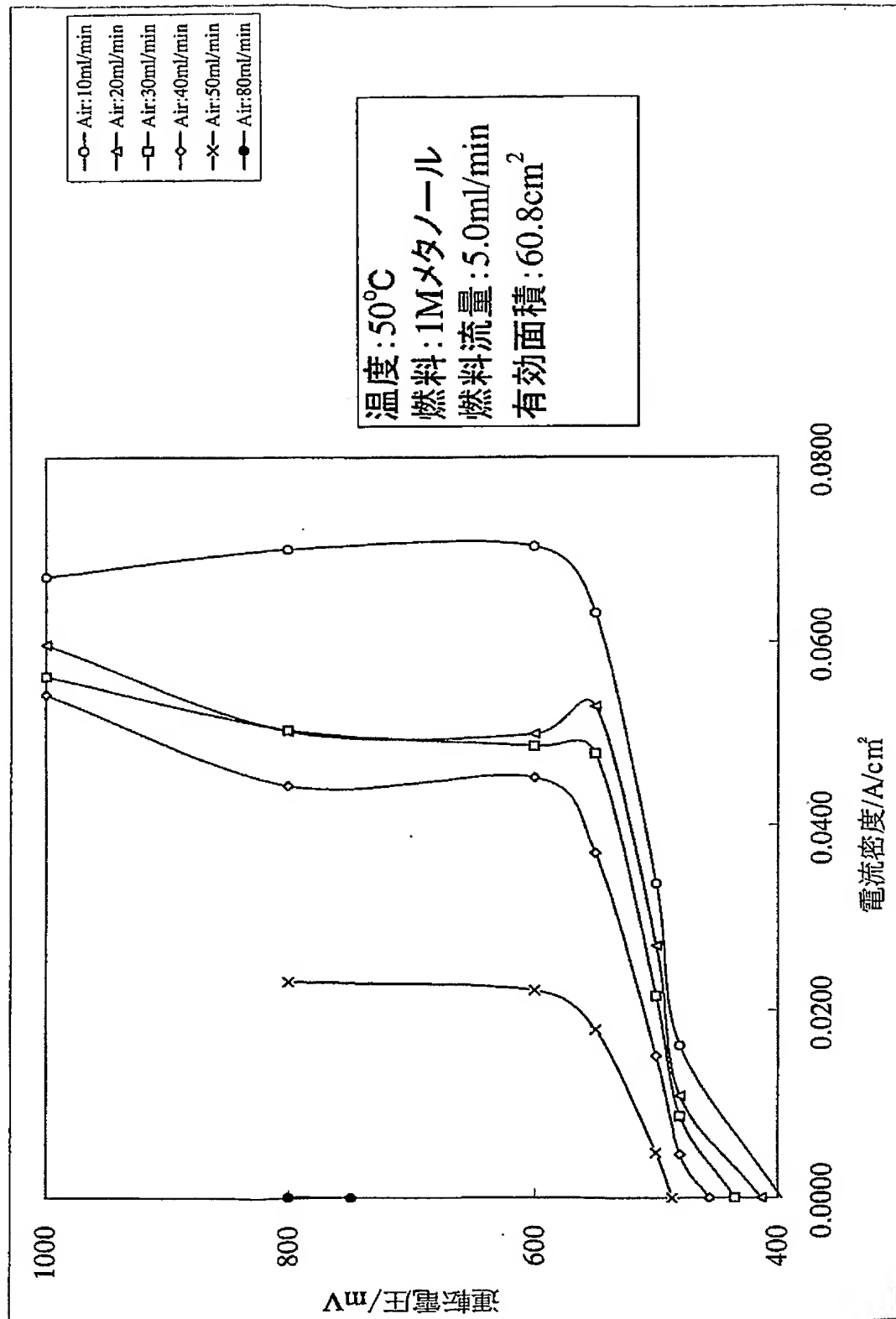
【図 2】



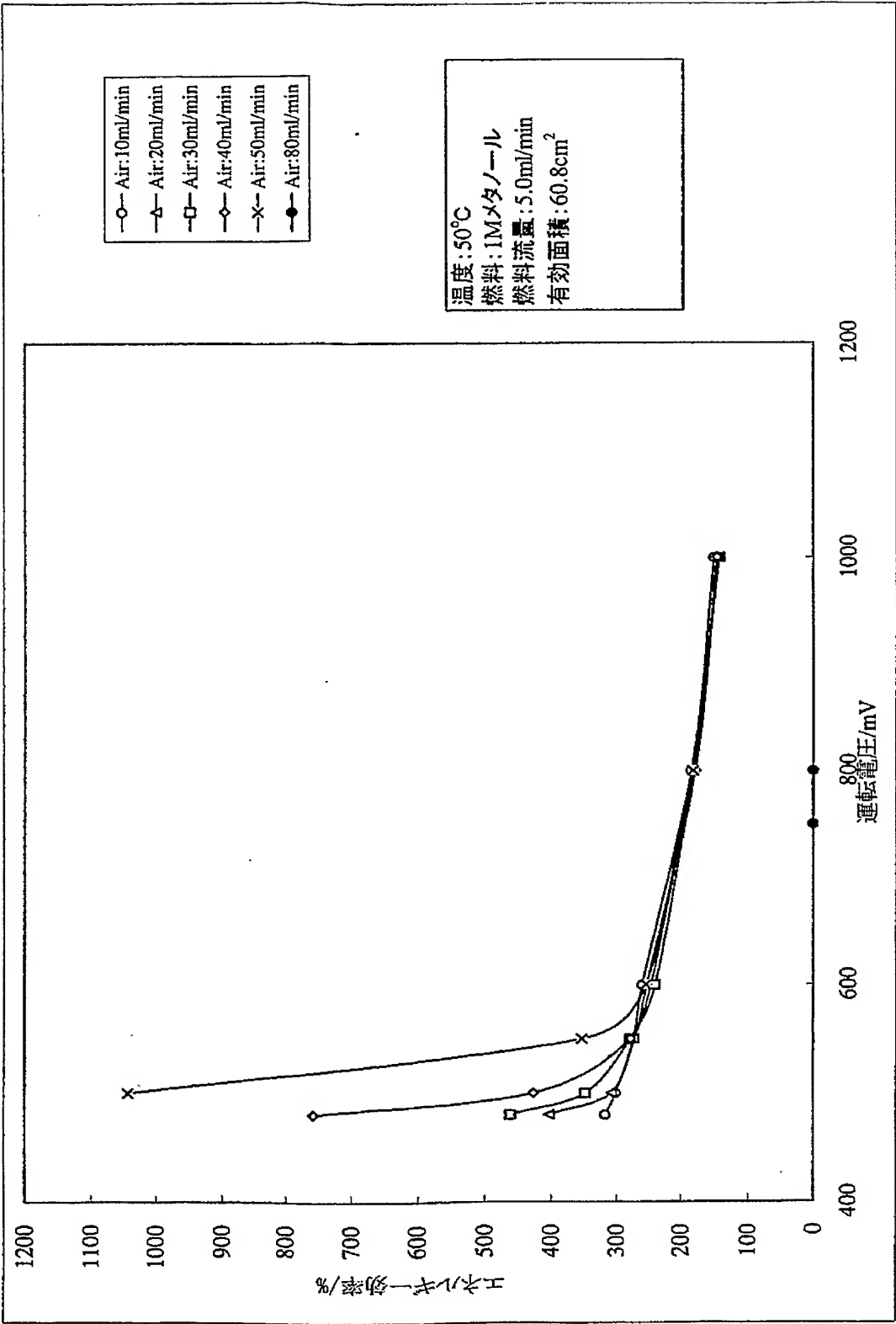
【図 3】



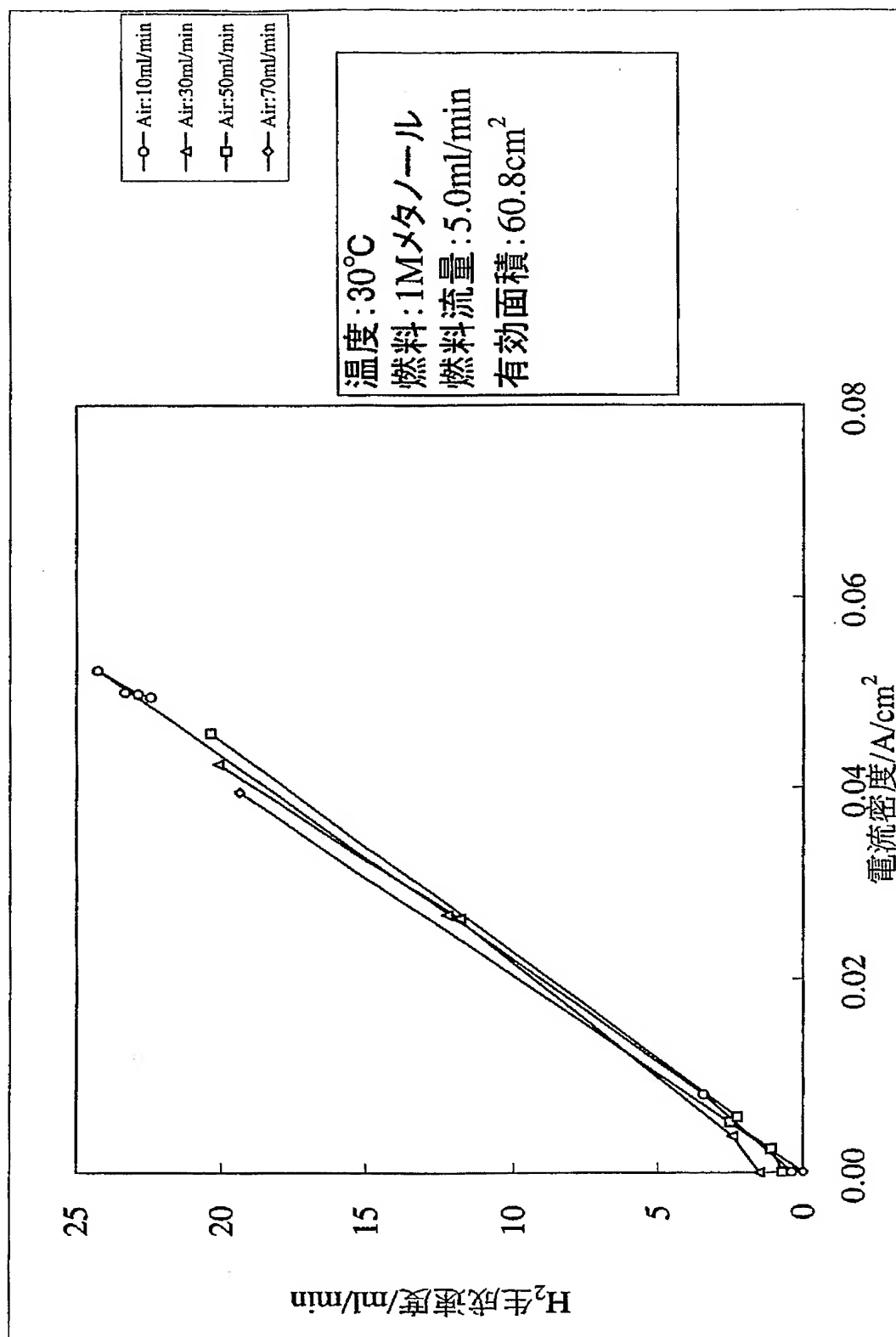
【図 4】



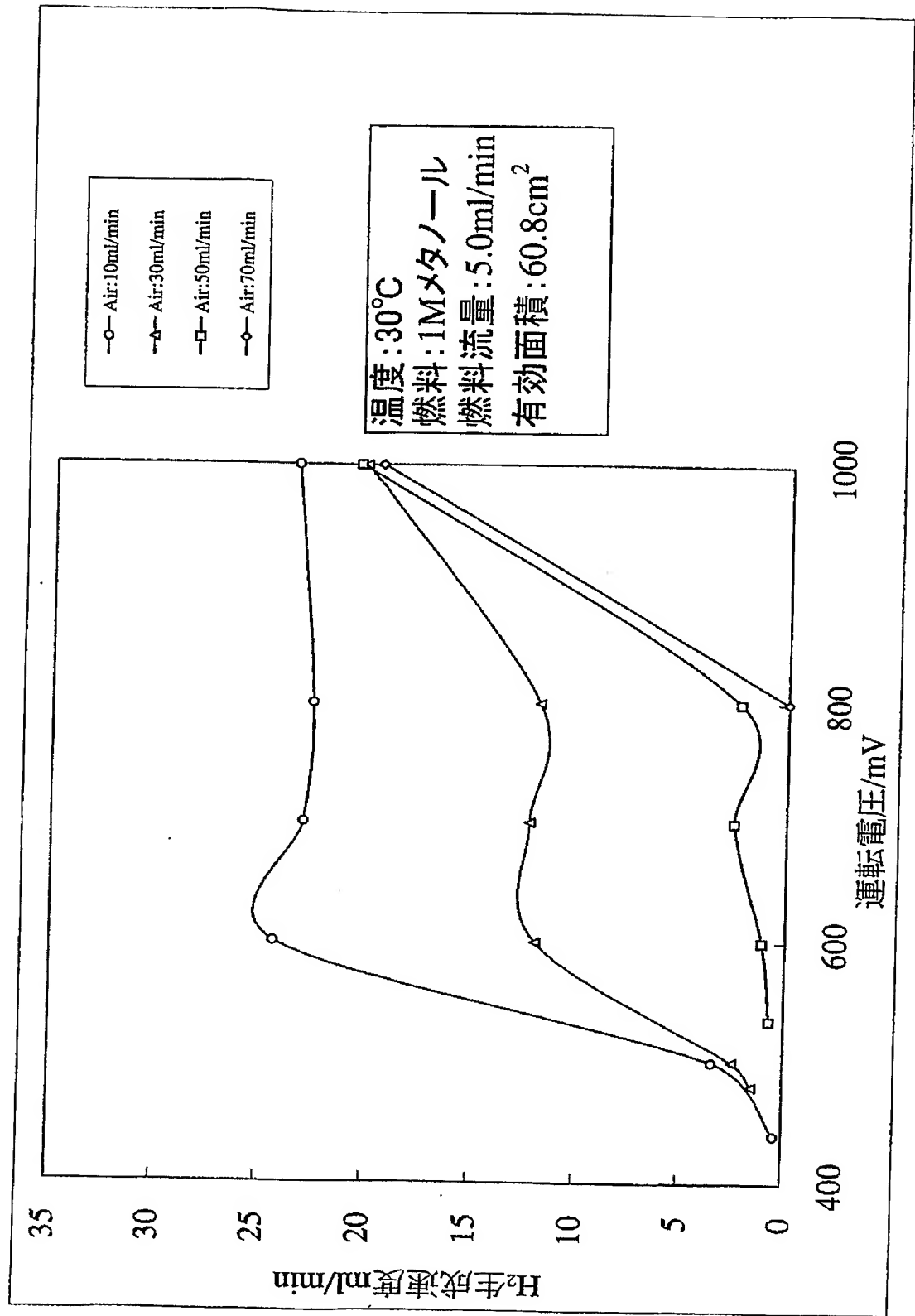
【図 5】



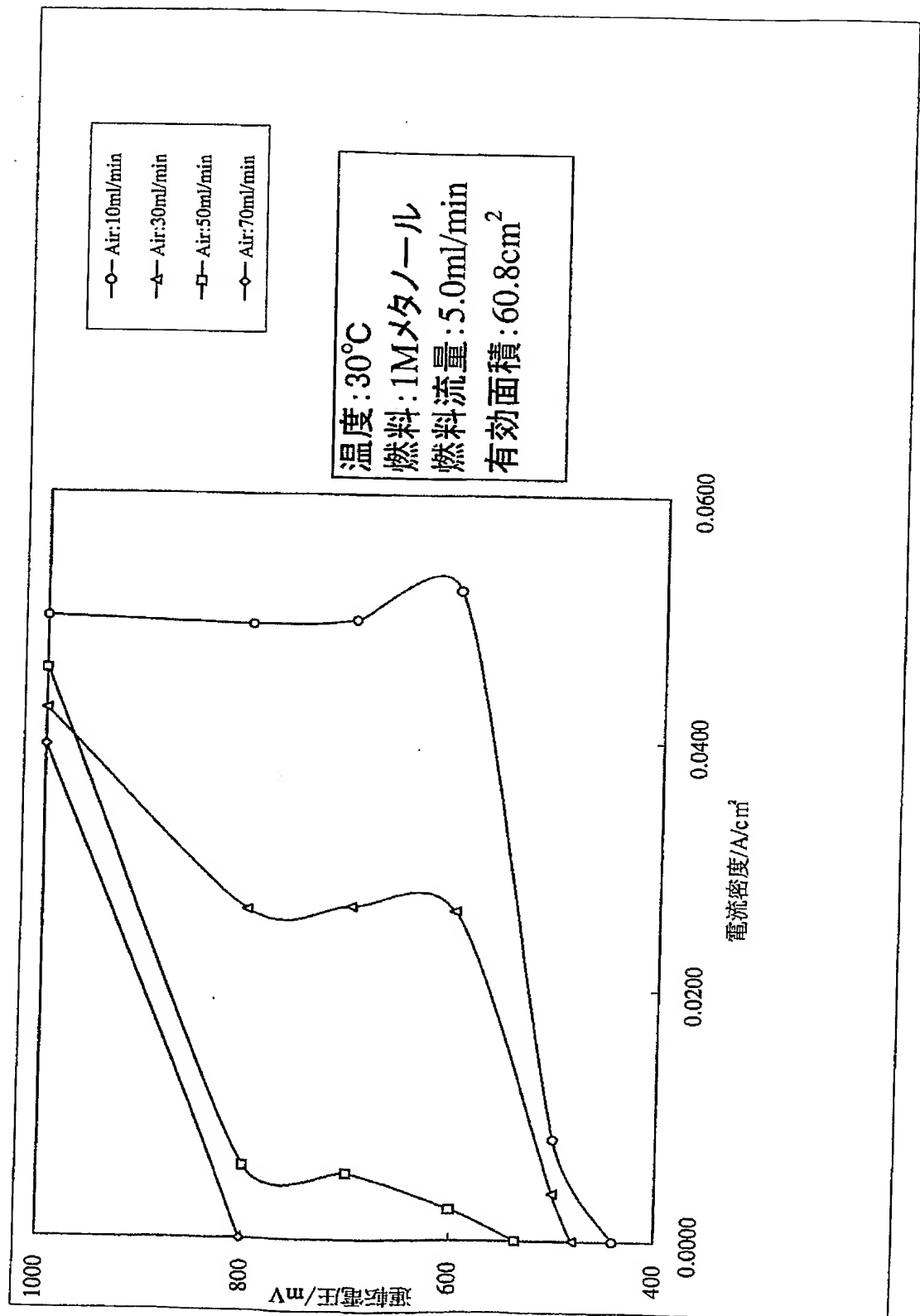
【図 6】



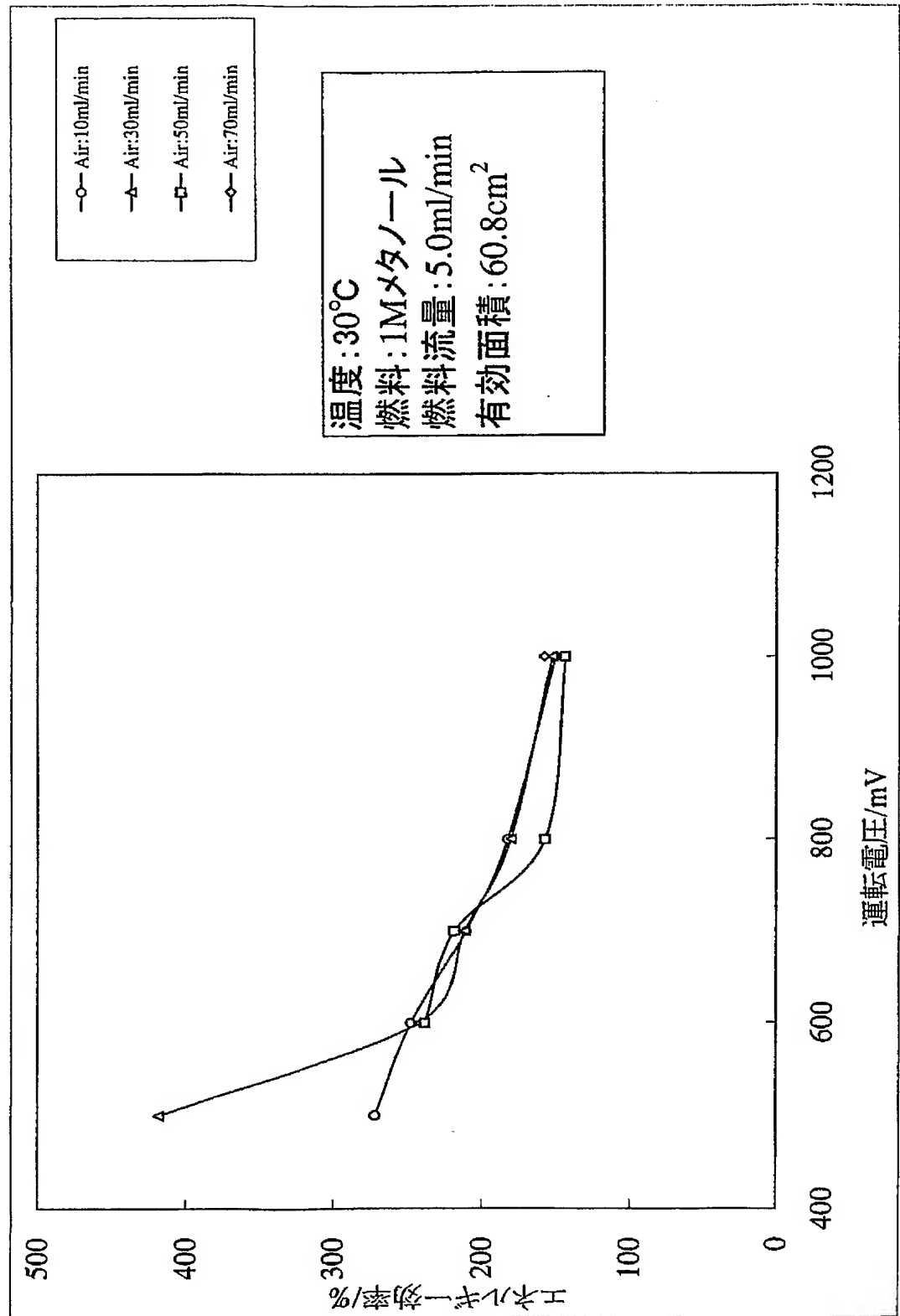
【図 7】



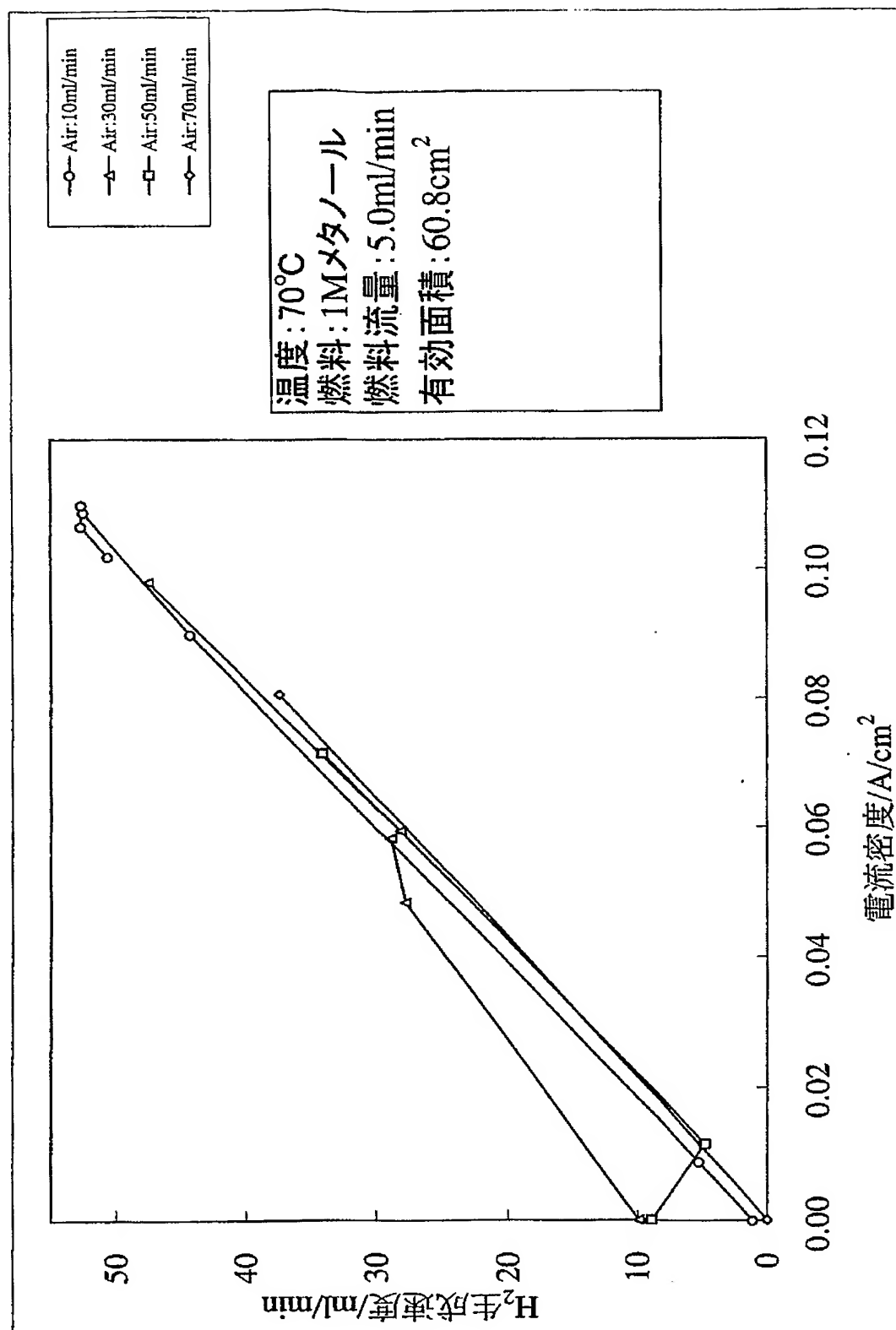
【図 8】



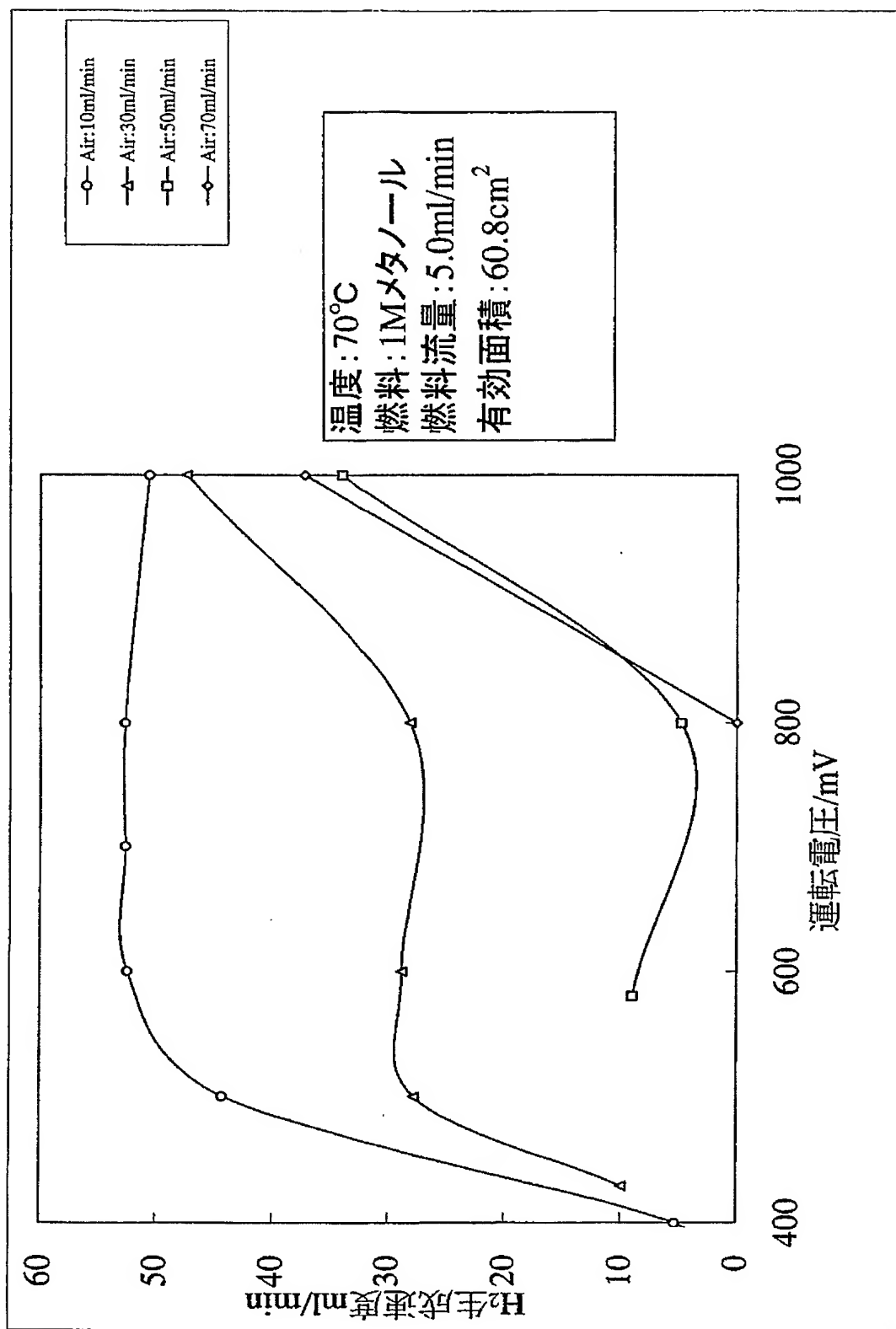
【図 9】



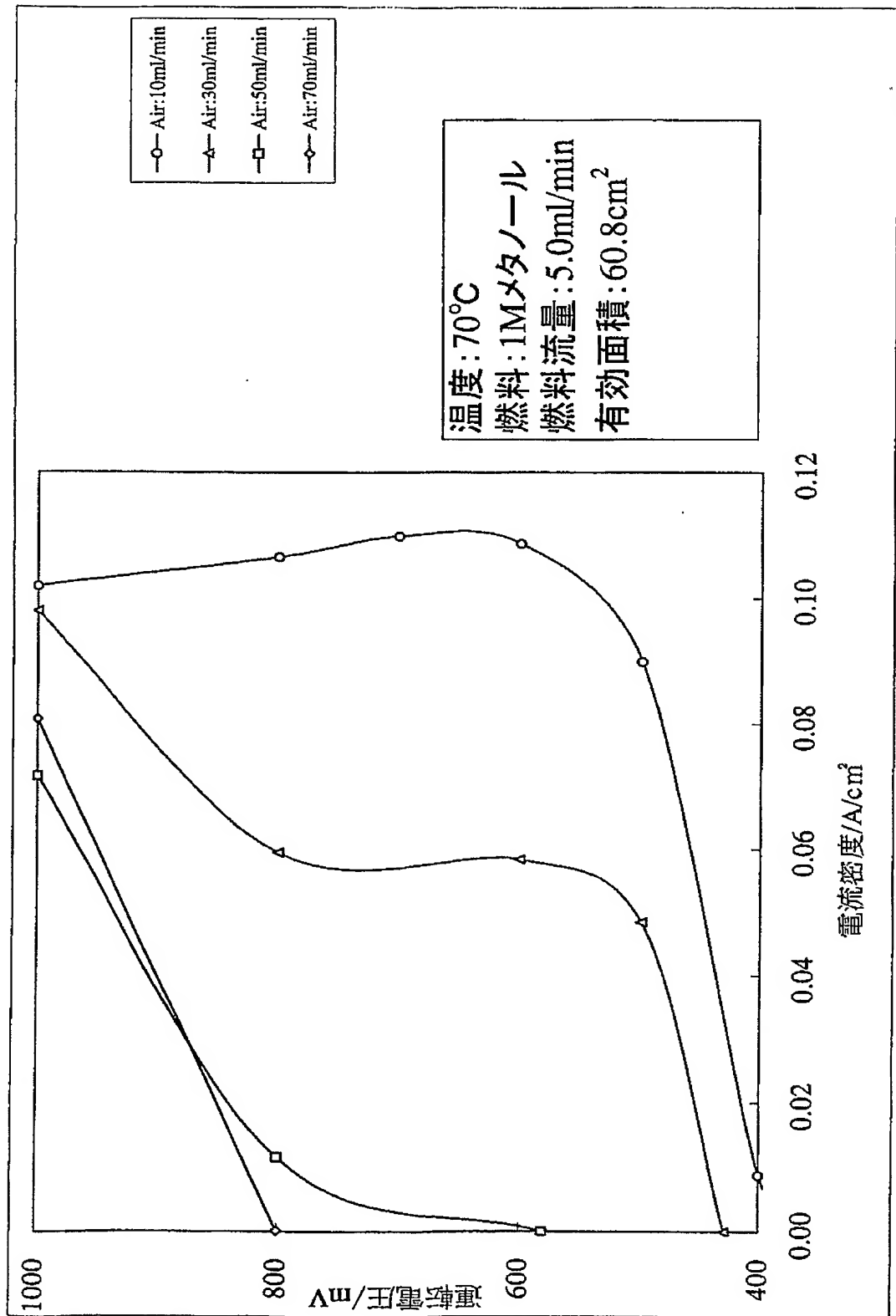
【図 10】



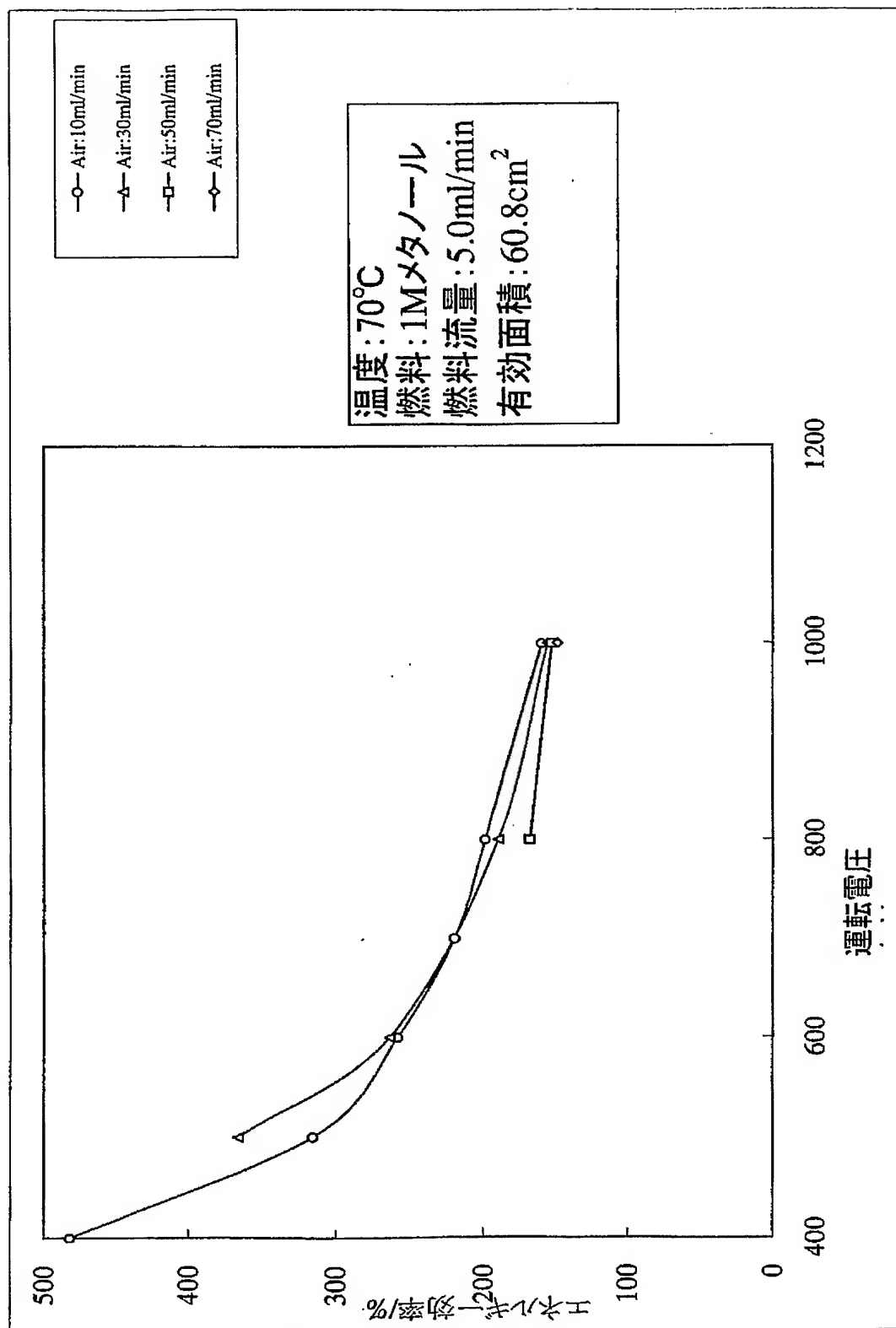
【図 11】



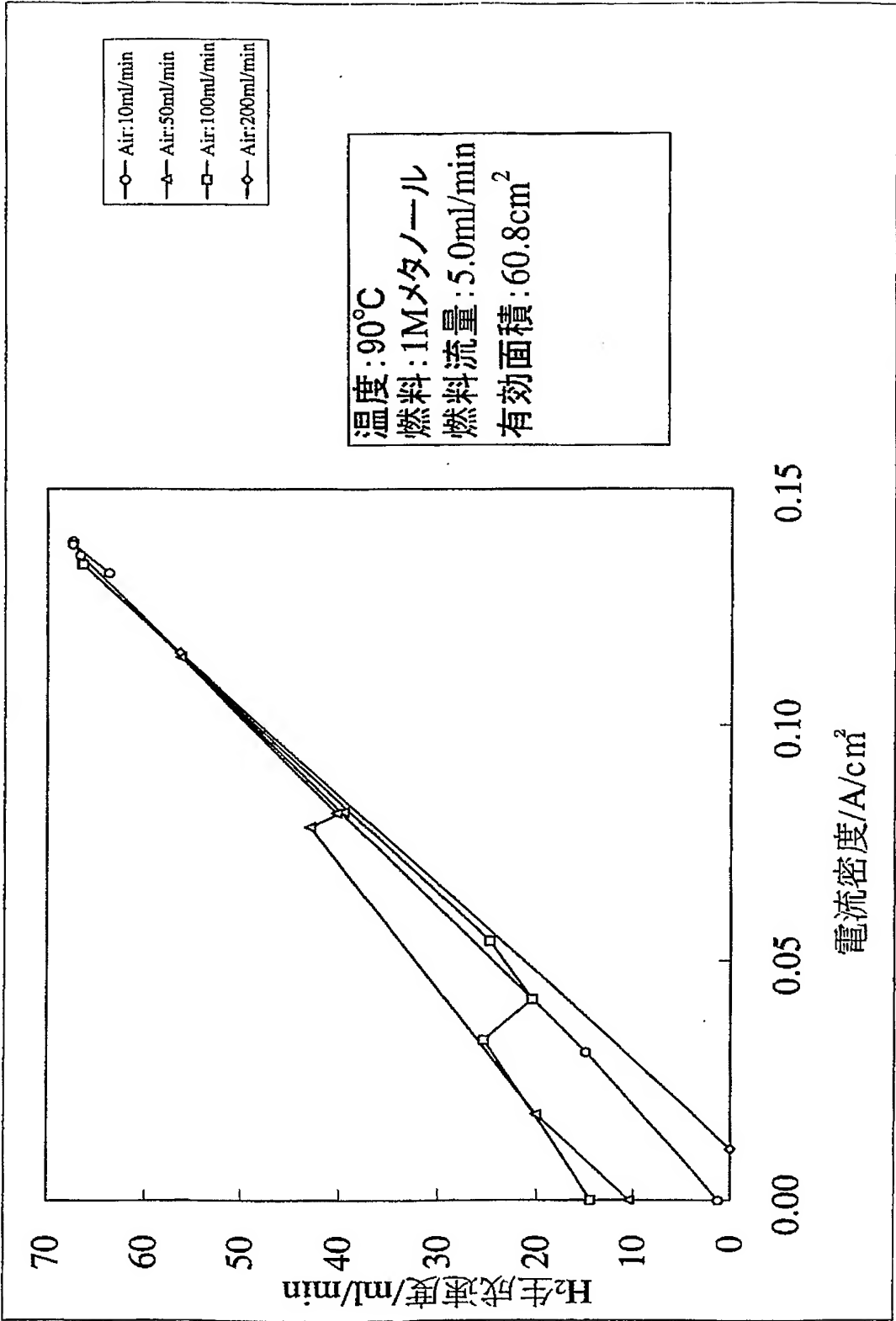
【図 12】



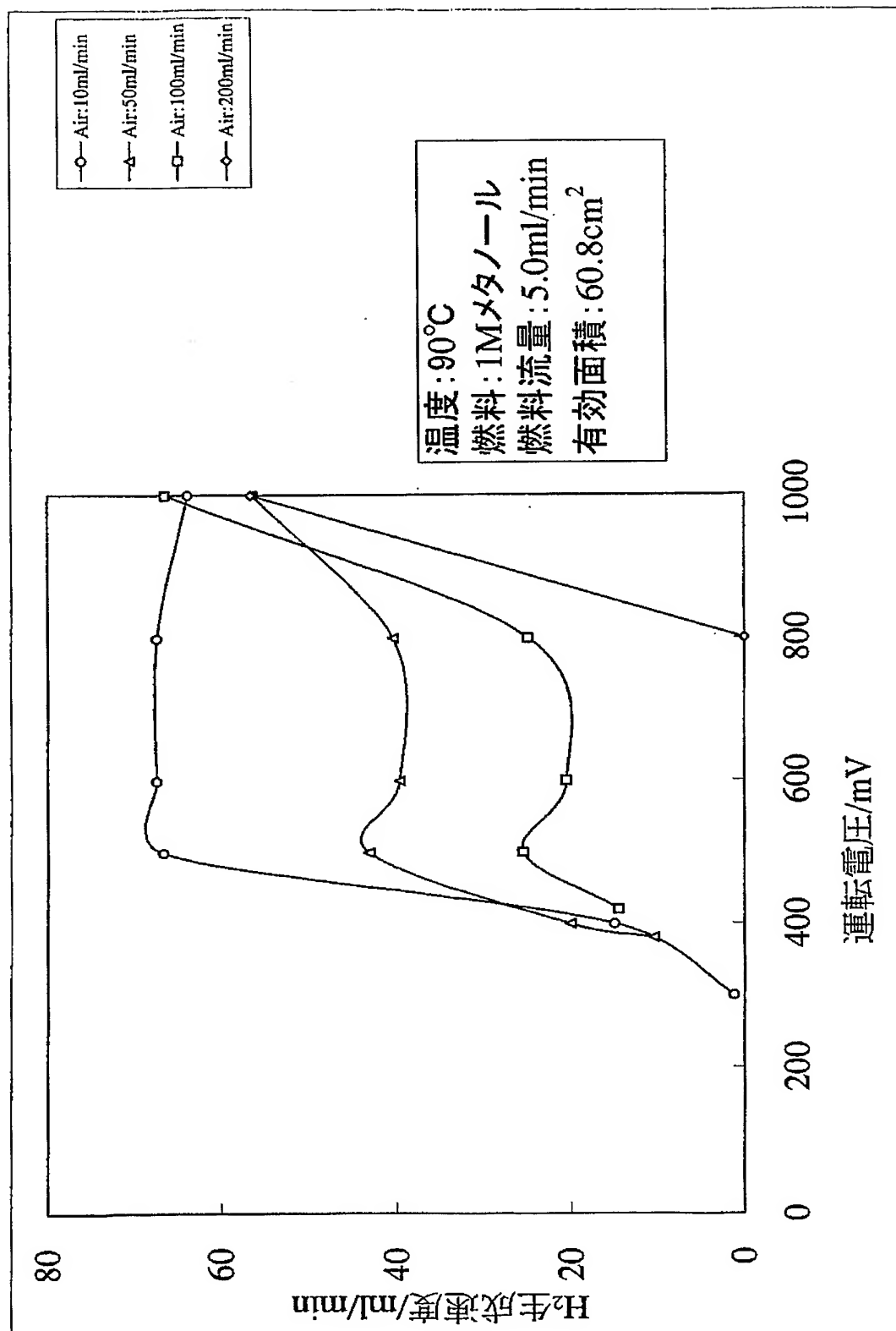
【図 13】



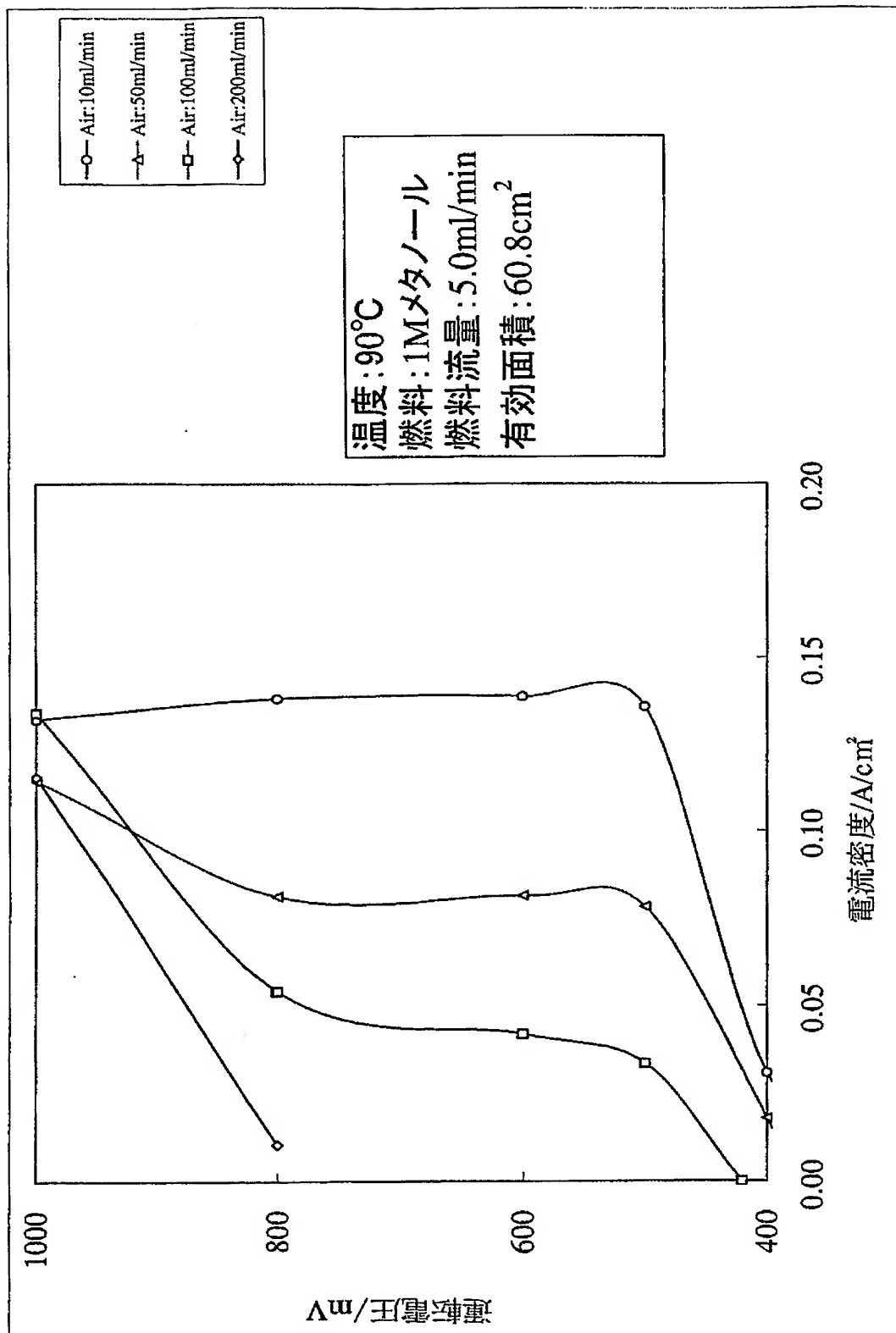
【図 14】



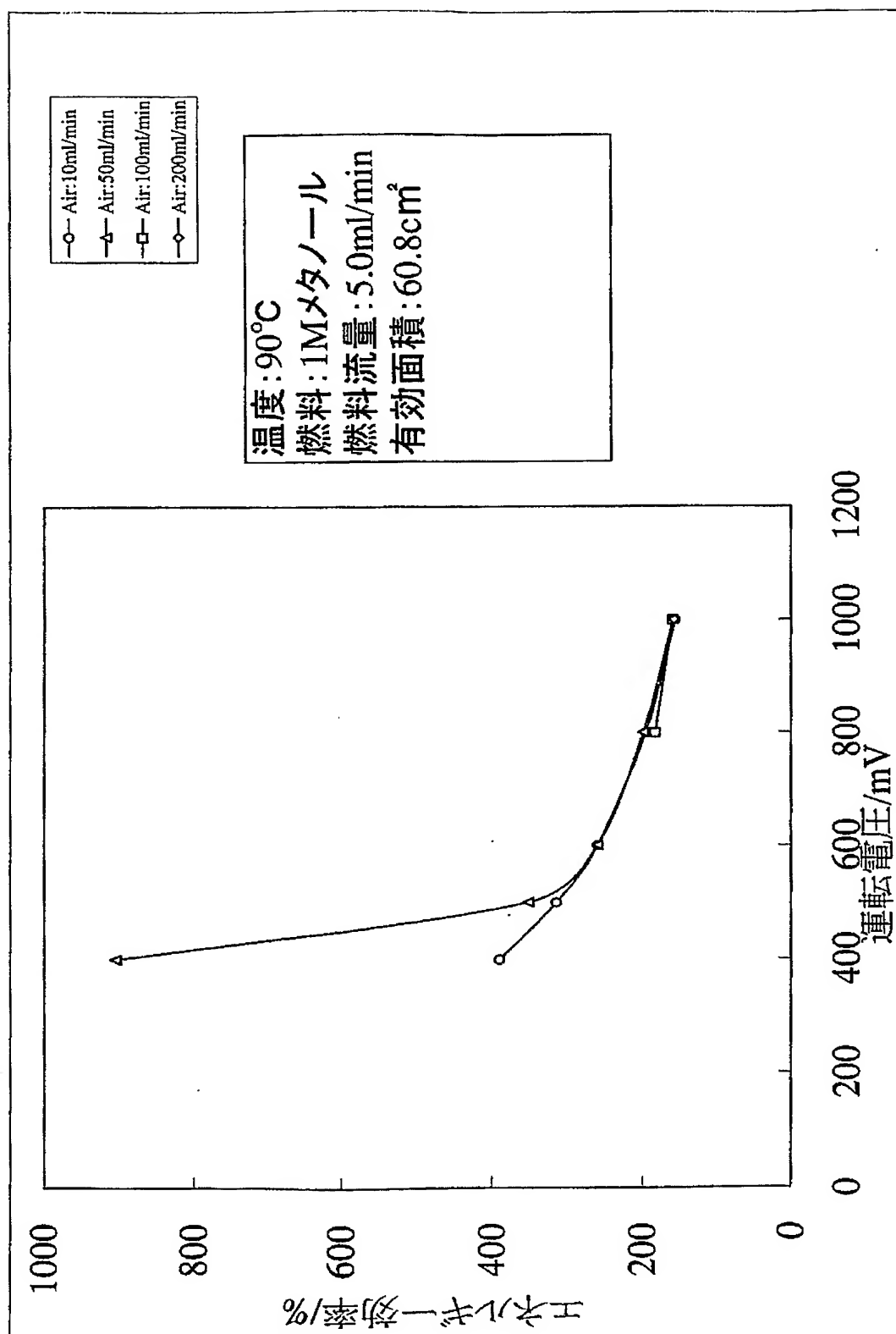
【図 15】



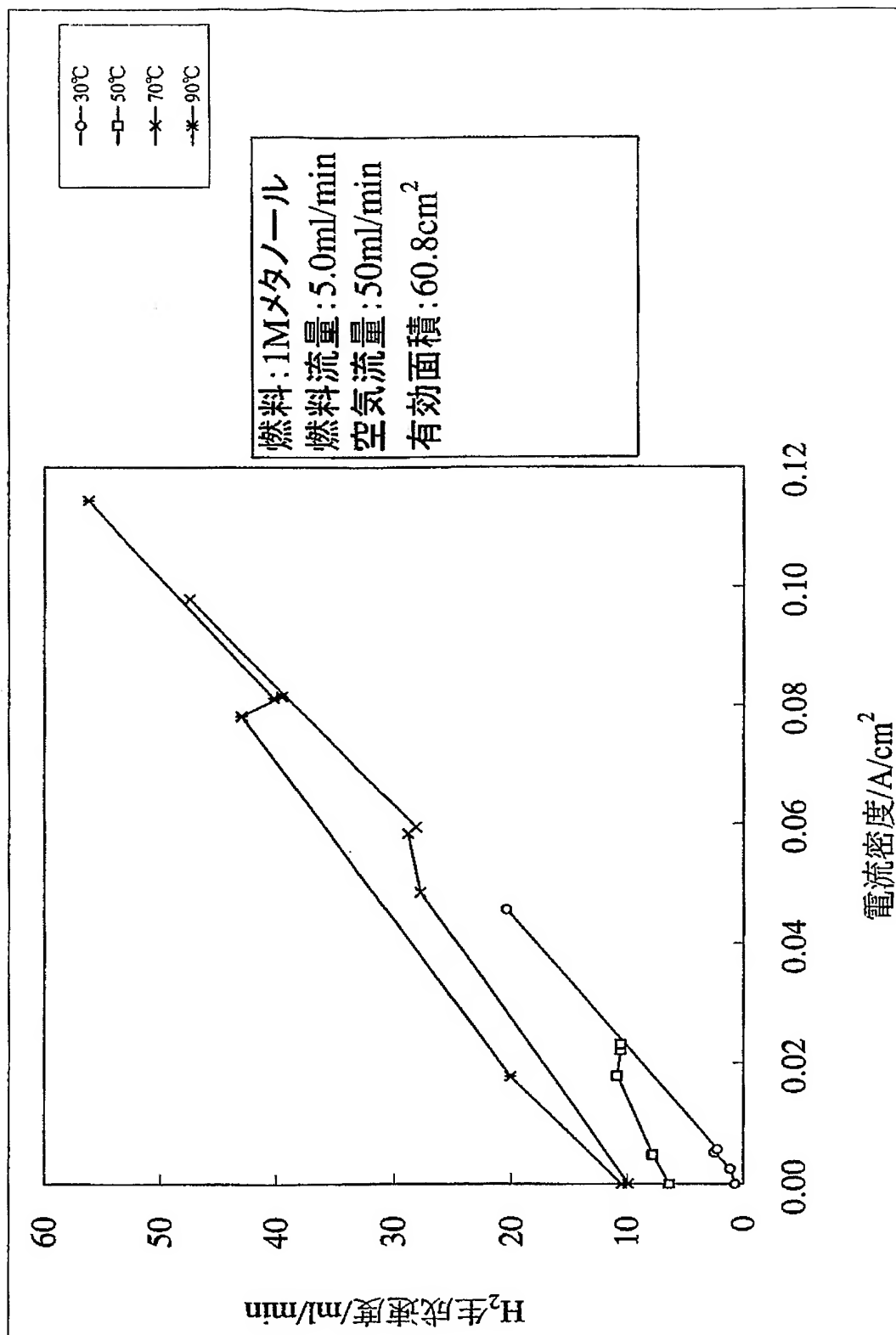
【図 16】



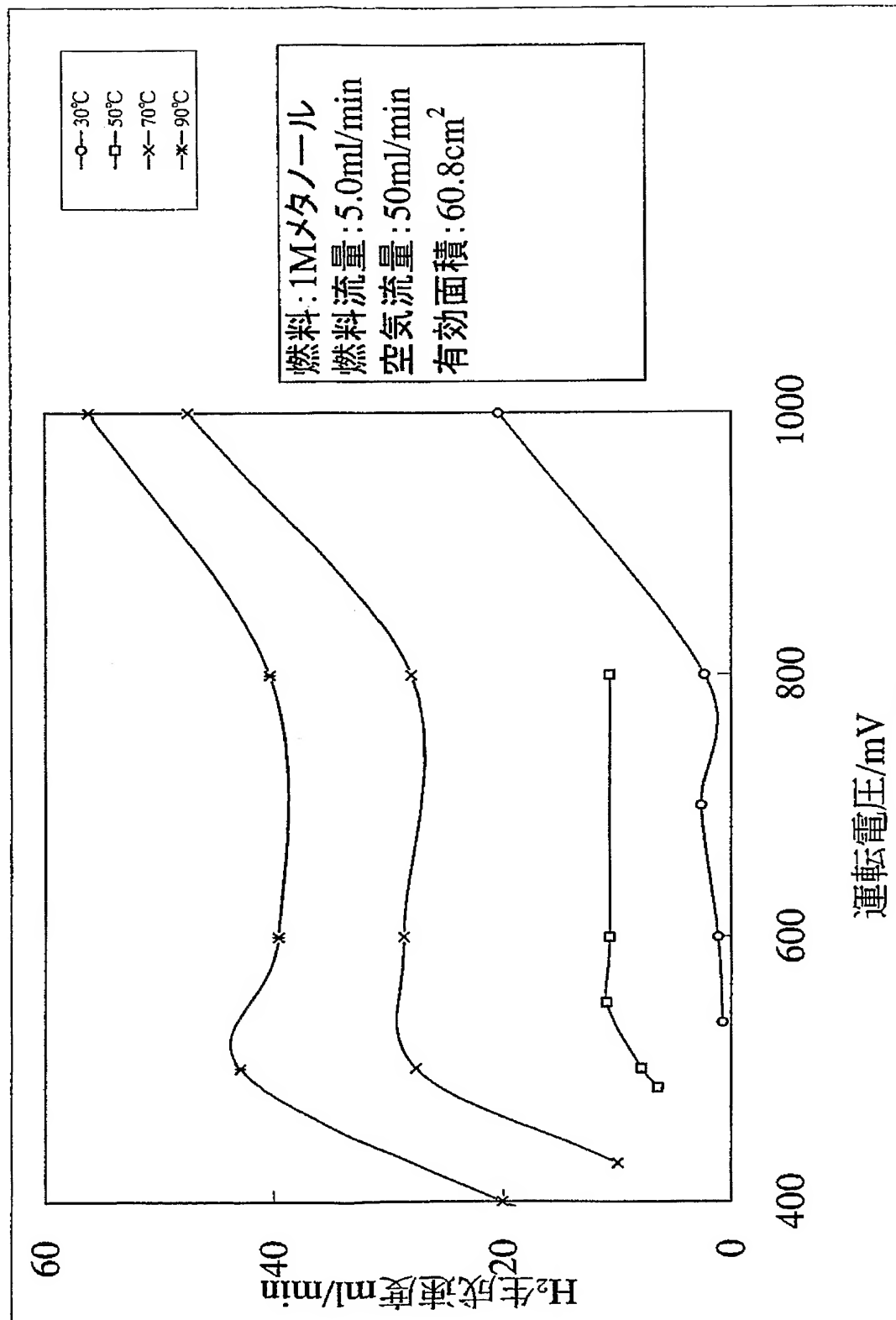
【図 17】



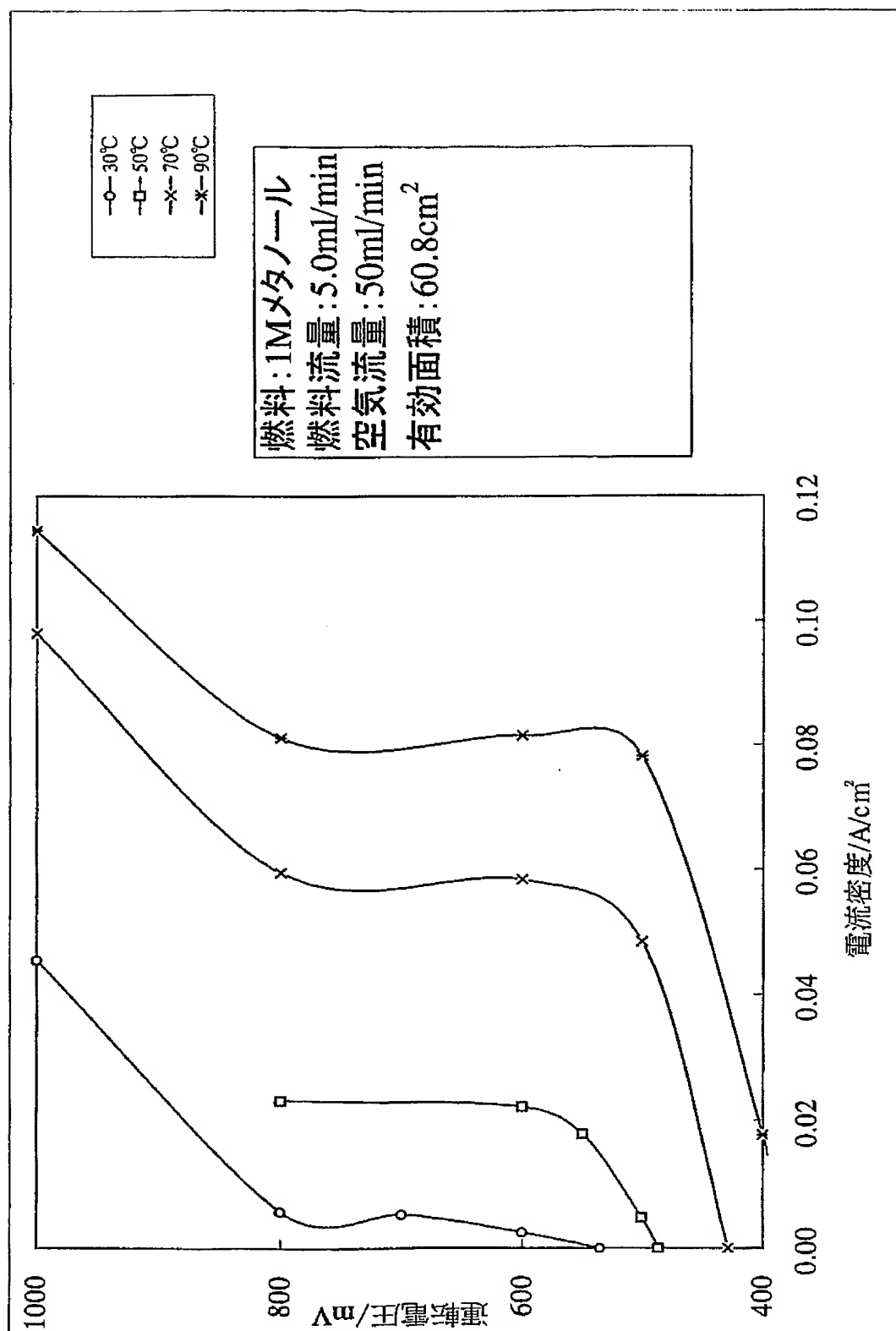
【図 18】



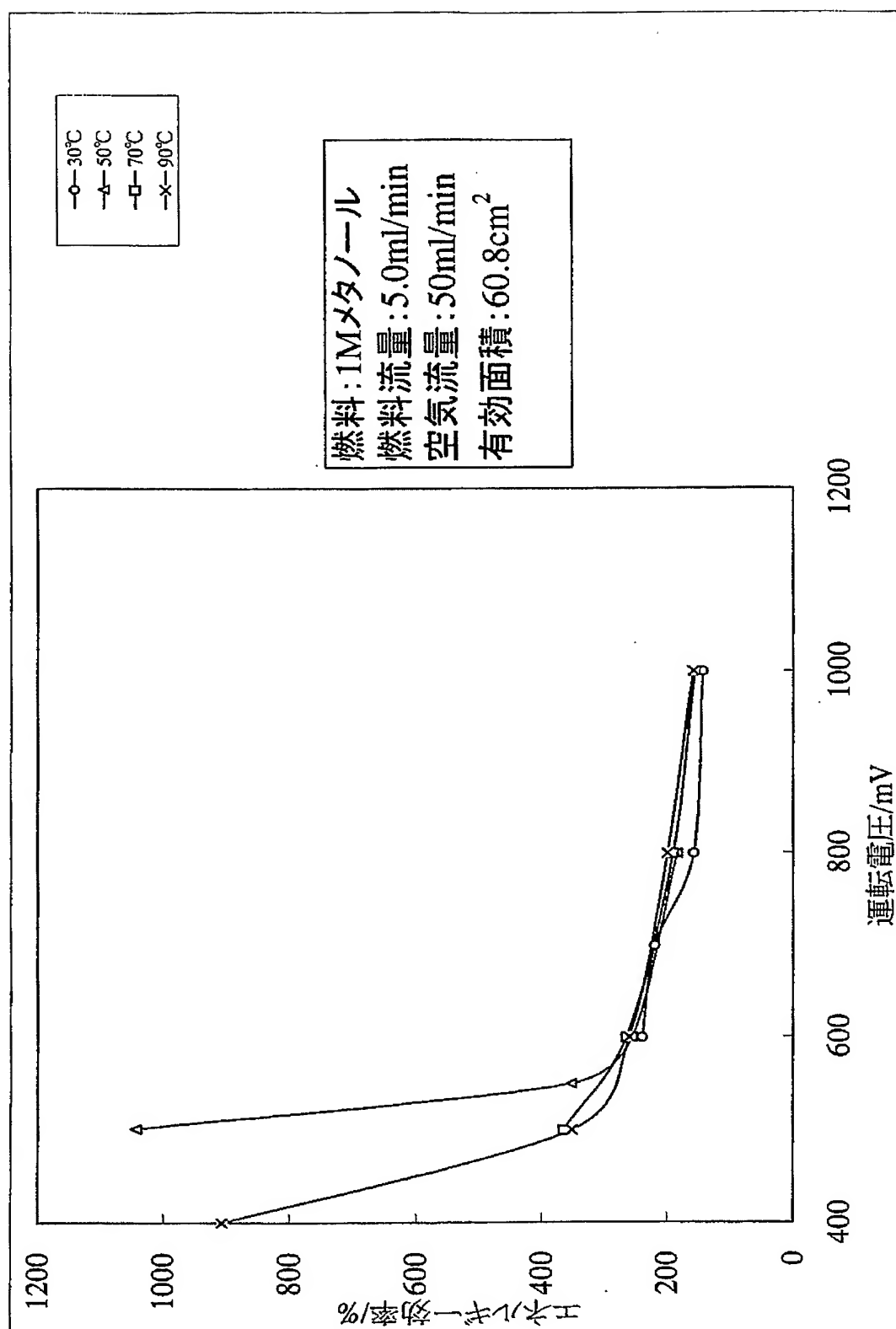
【図 19】



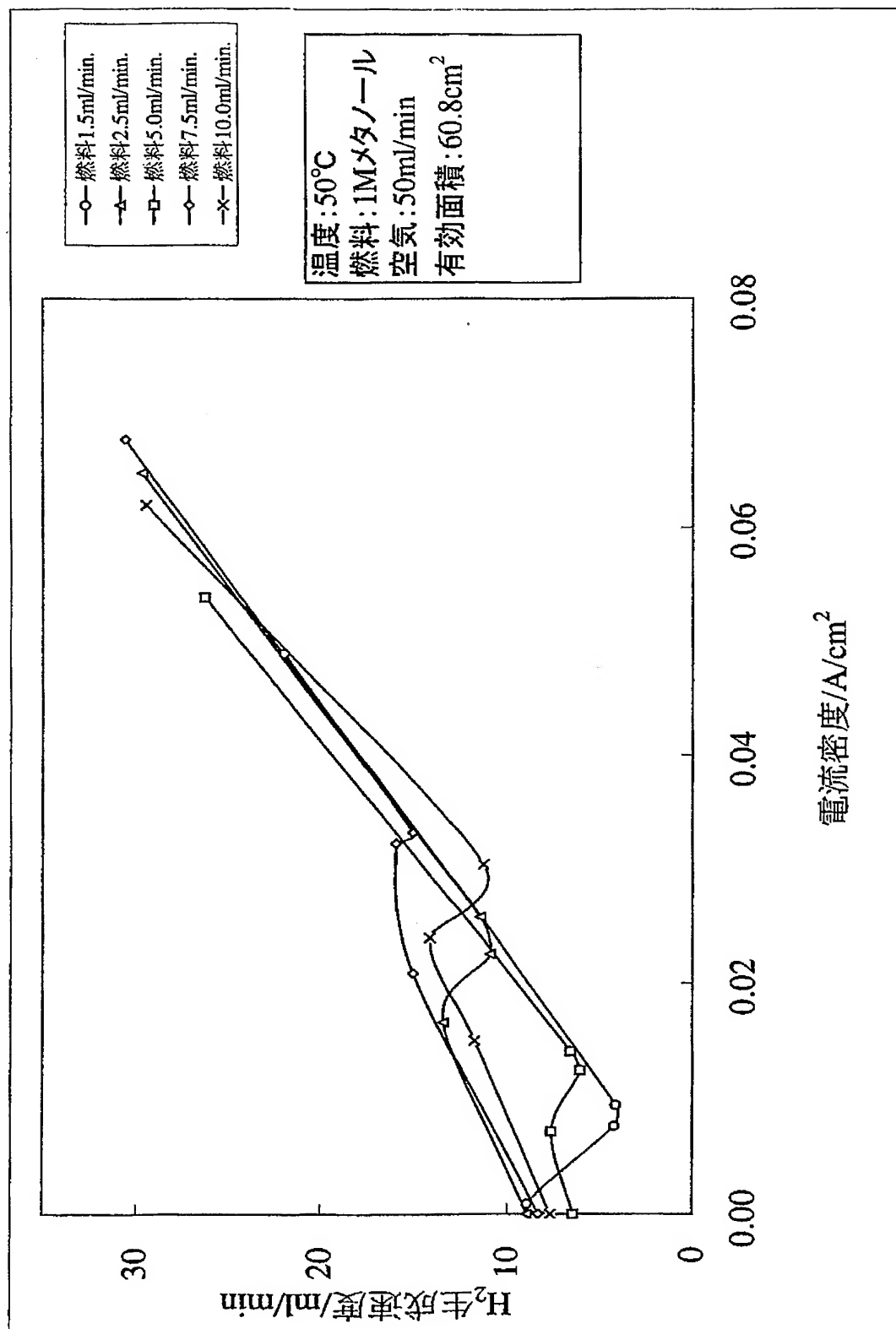
【図 20】



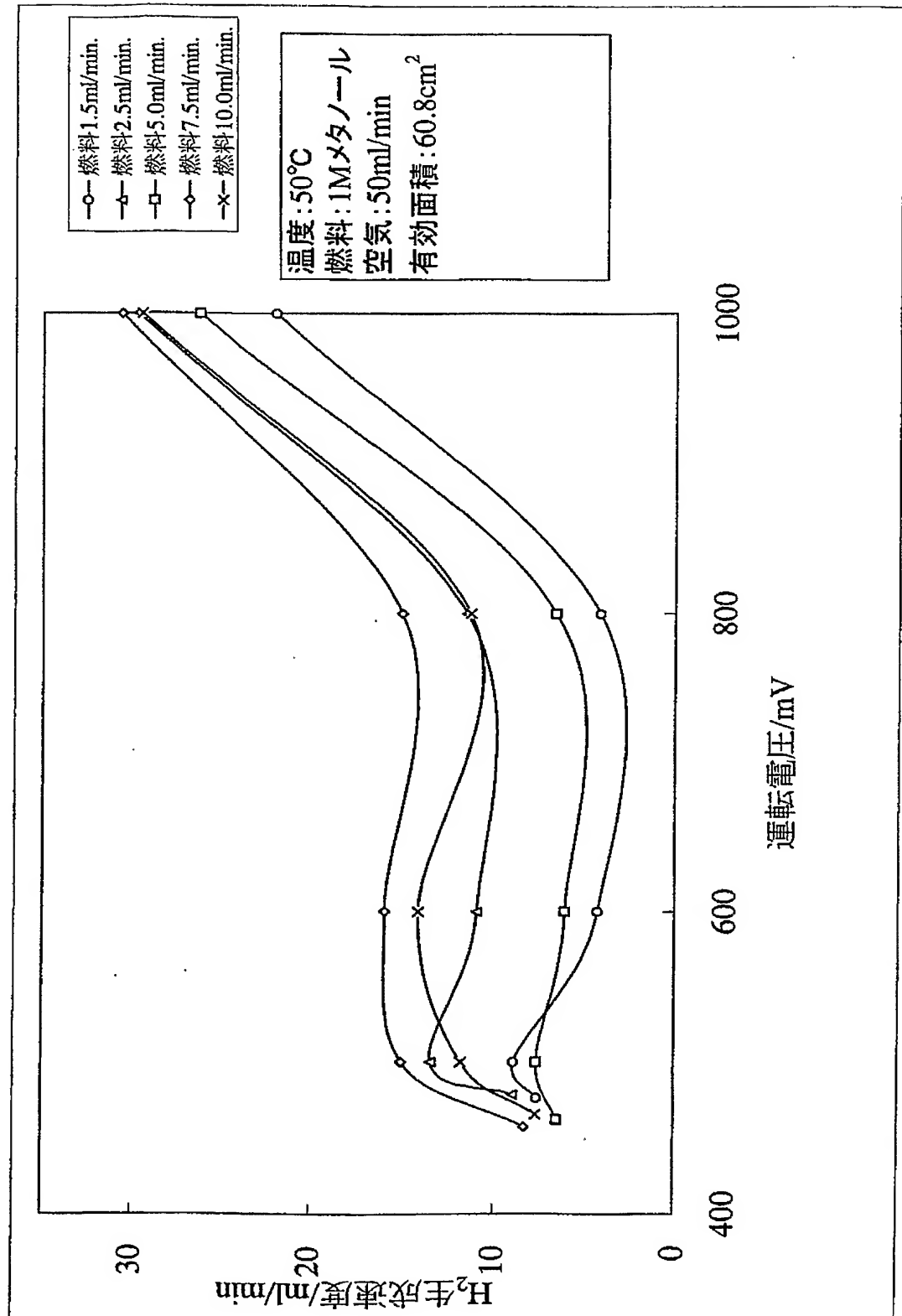
【図 21】



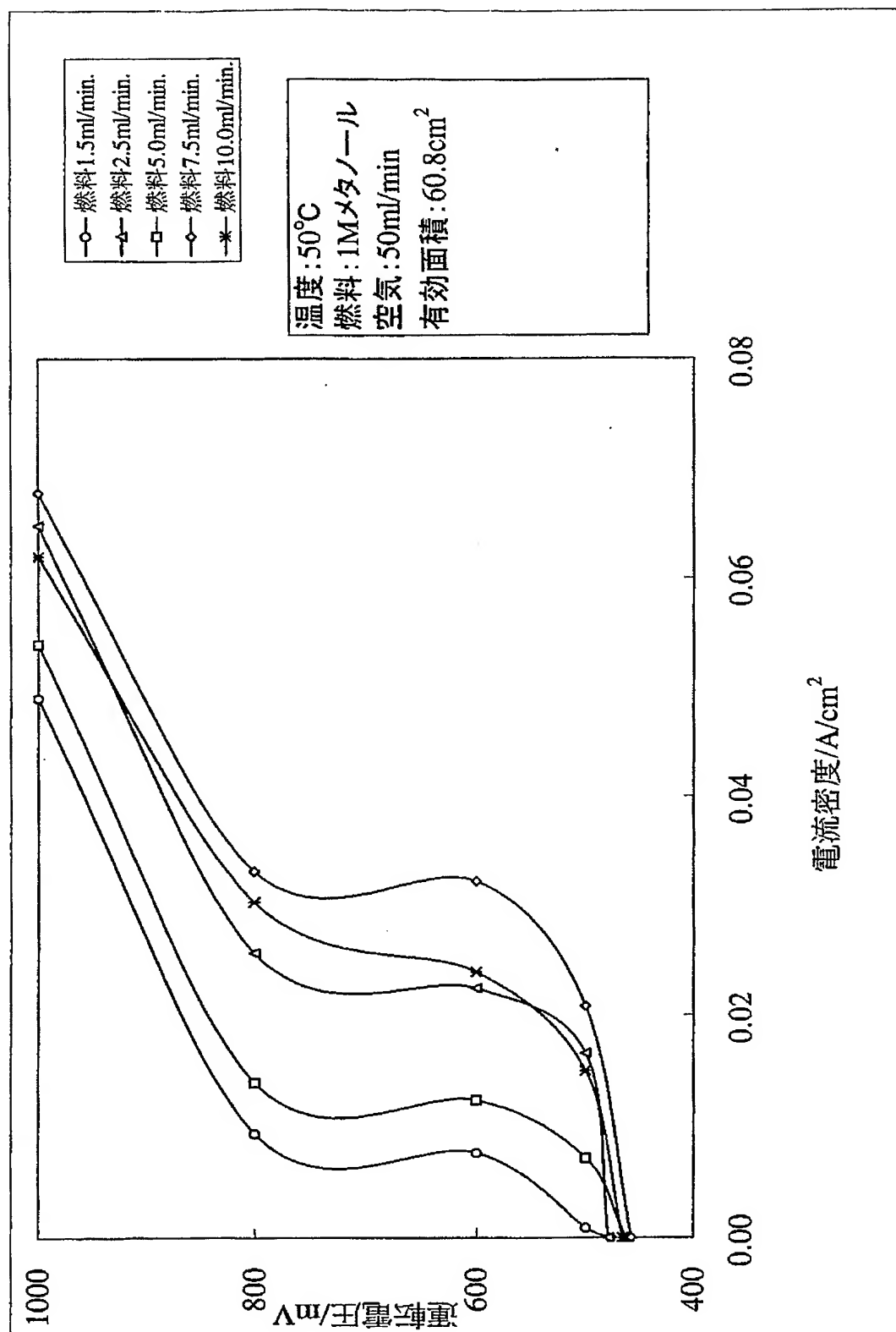
【図 22】



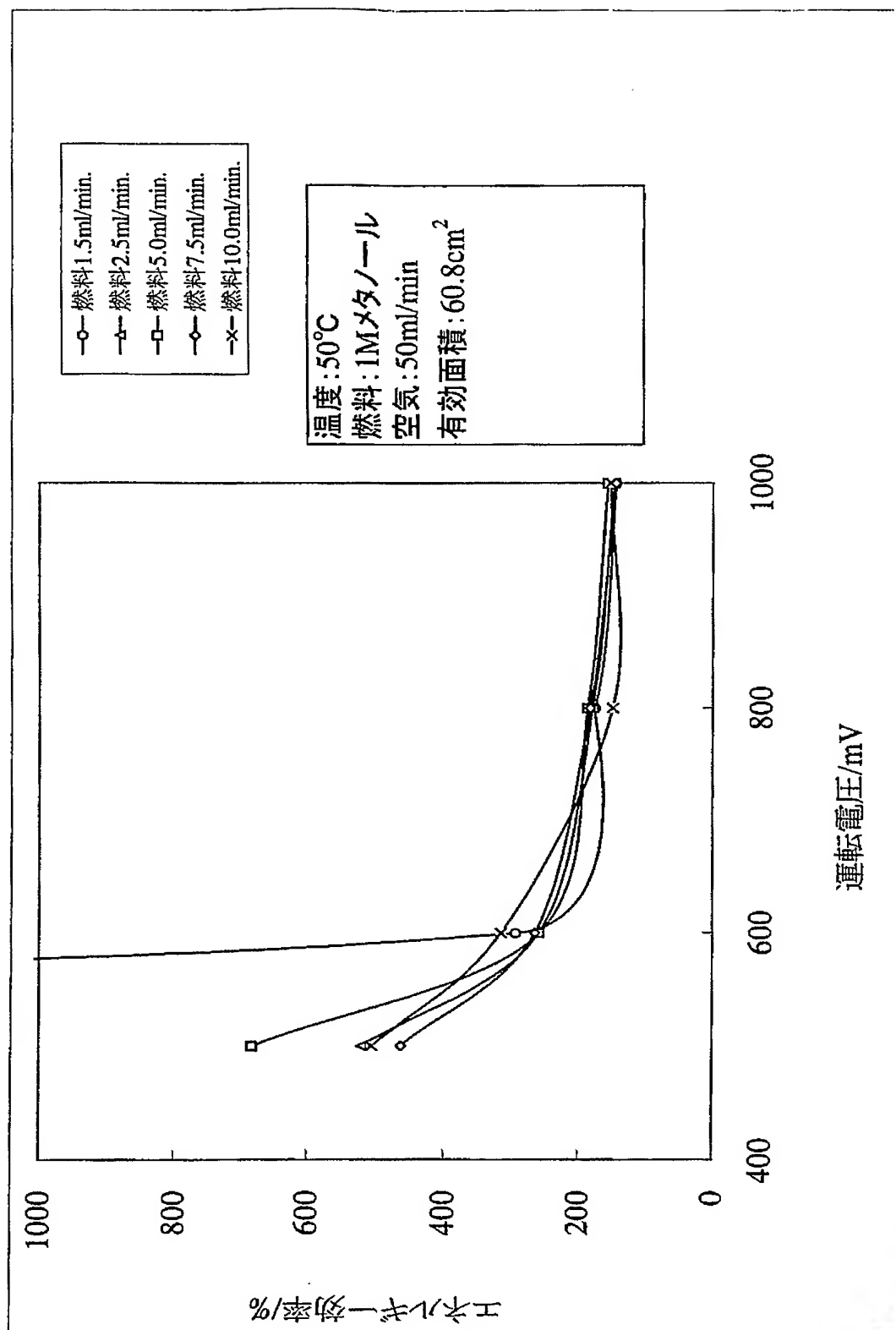
【図 23】



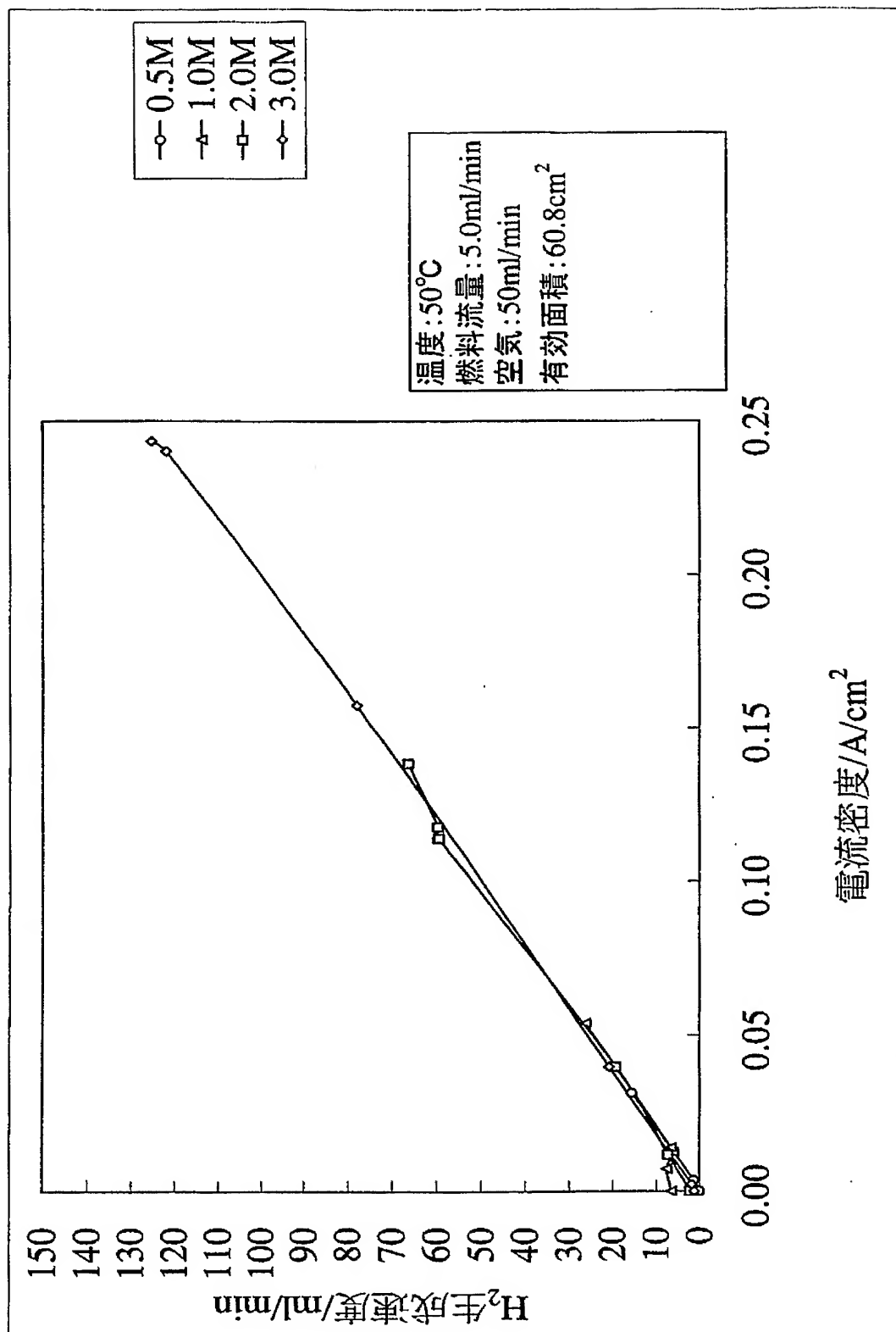
【図 24】



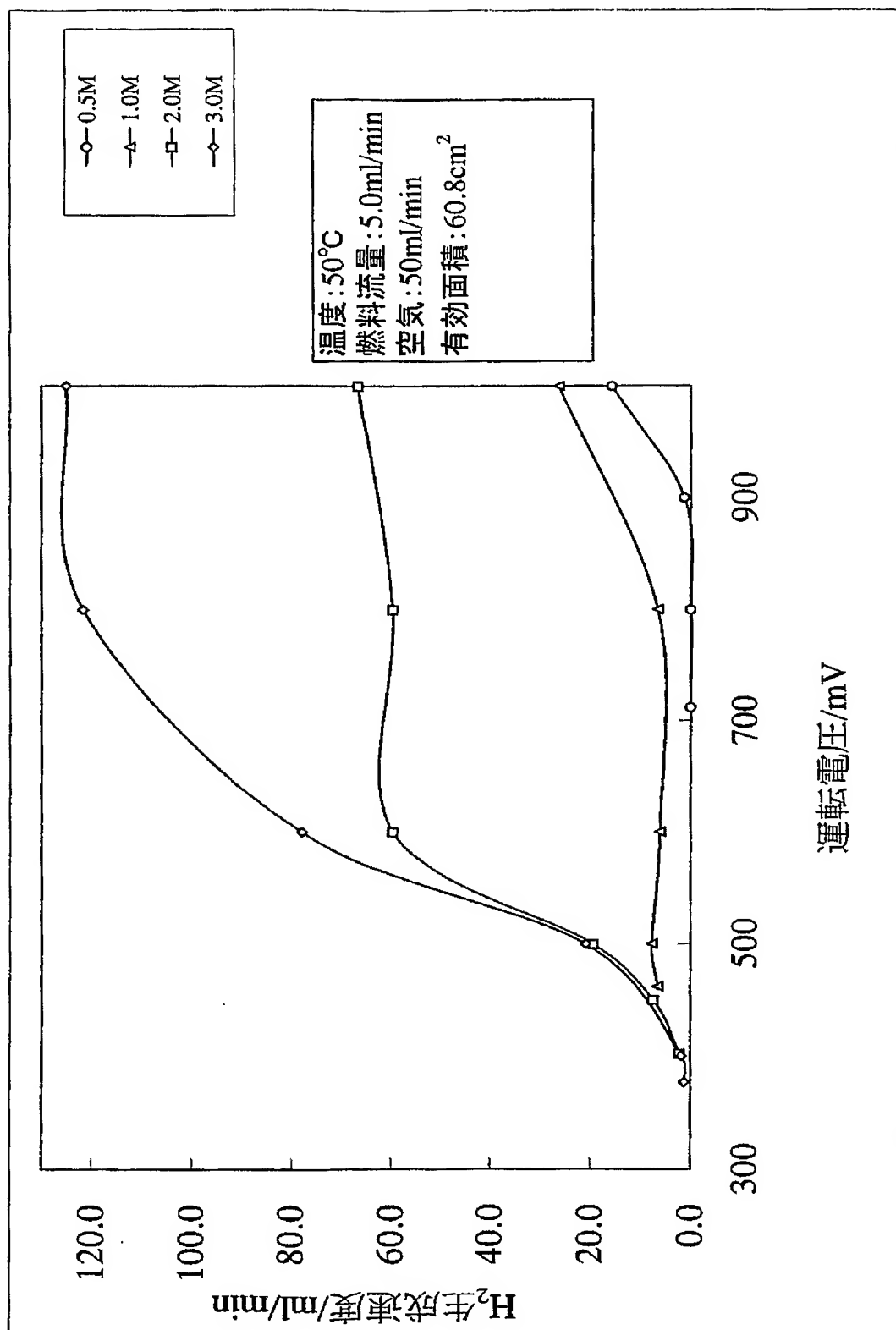
【図 25】



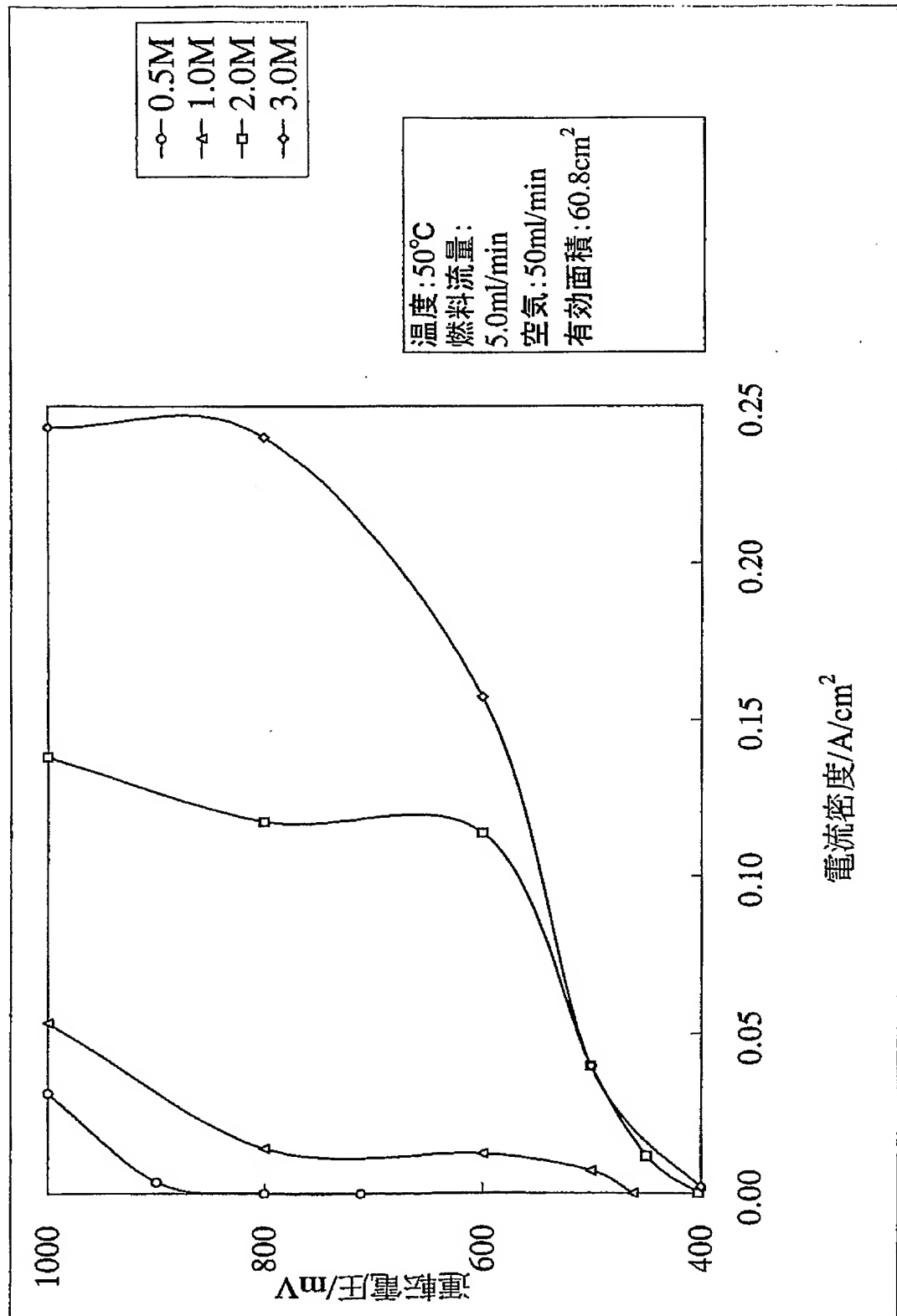
【図 26】



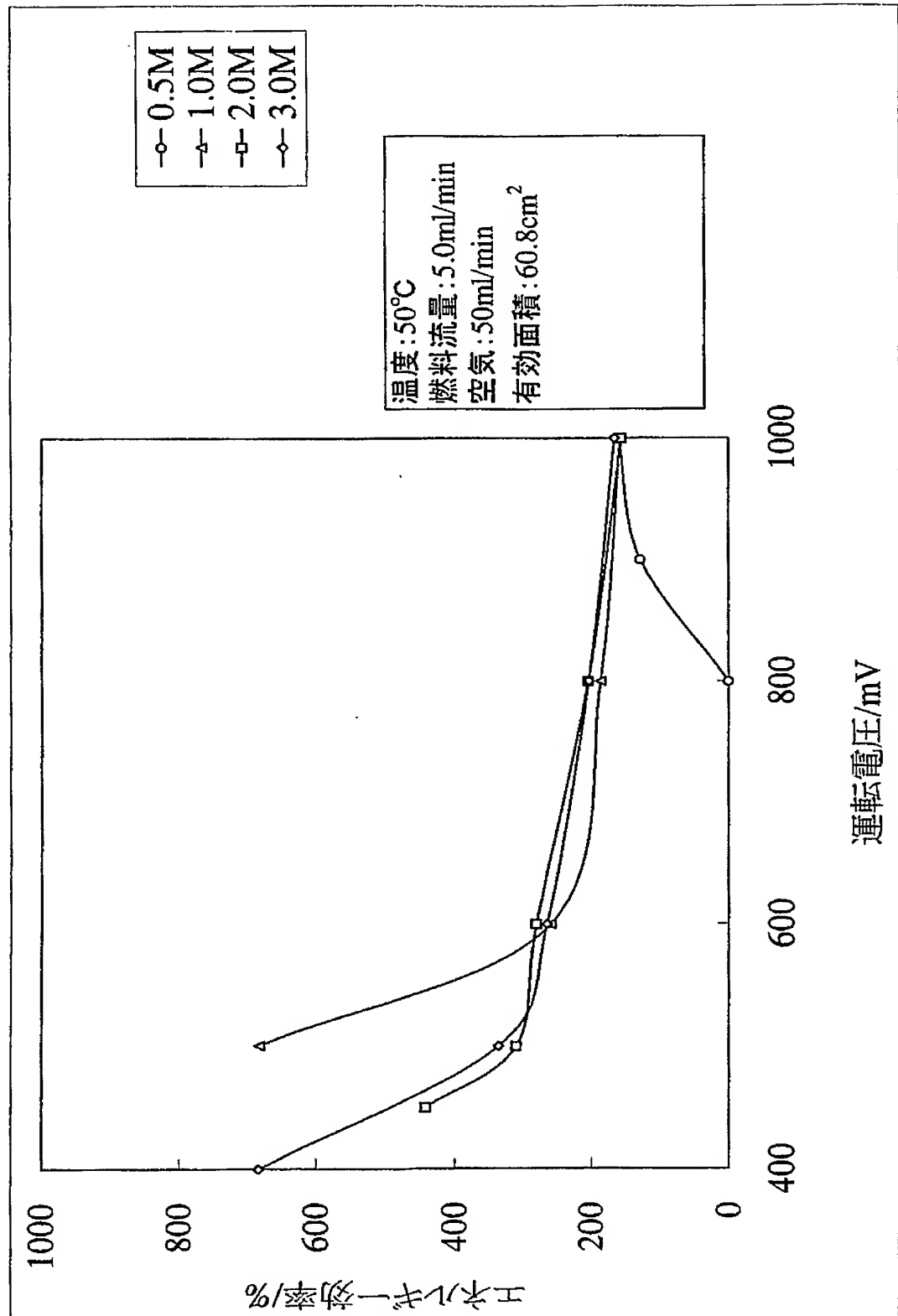
【図 27】



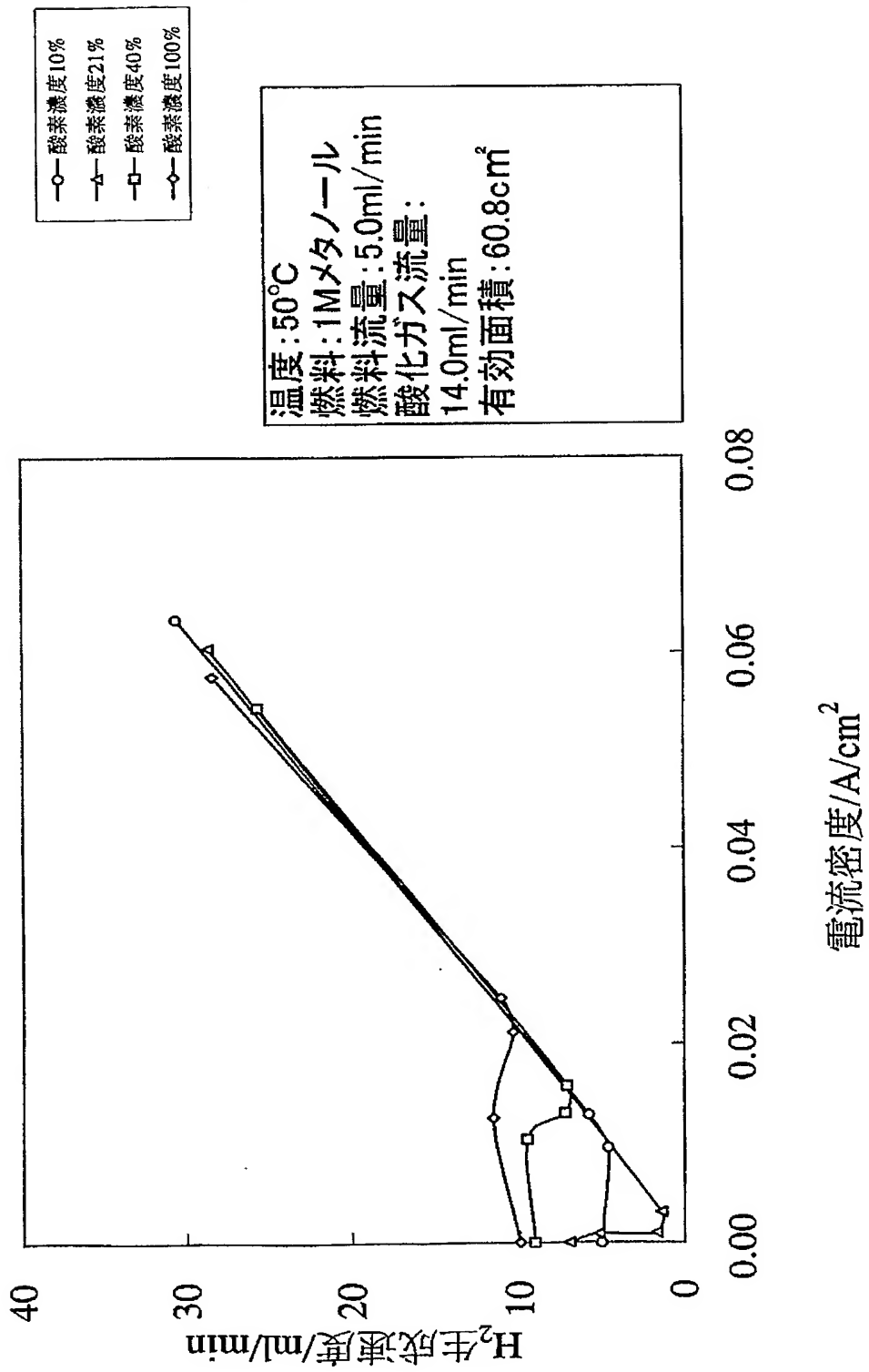
【図 28】



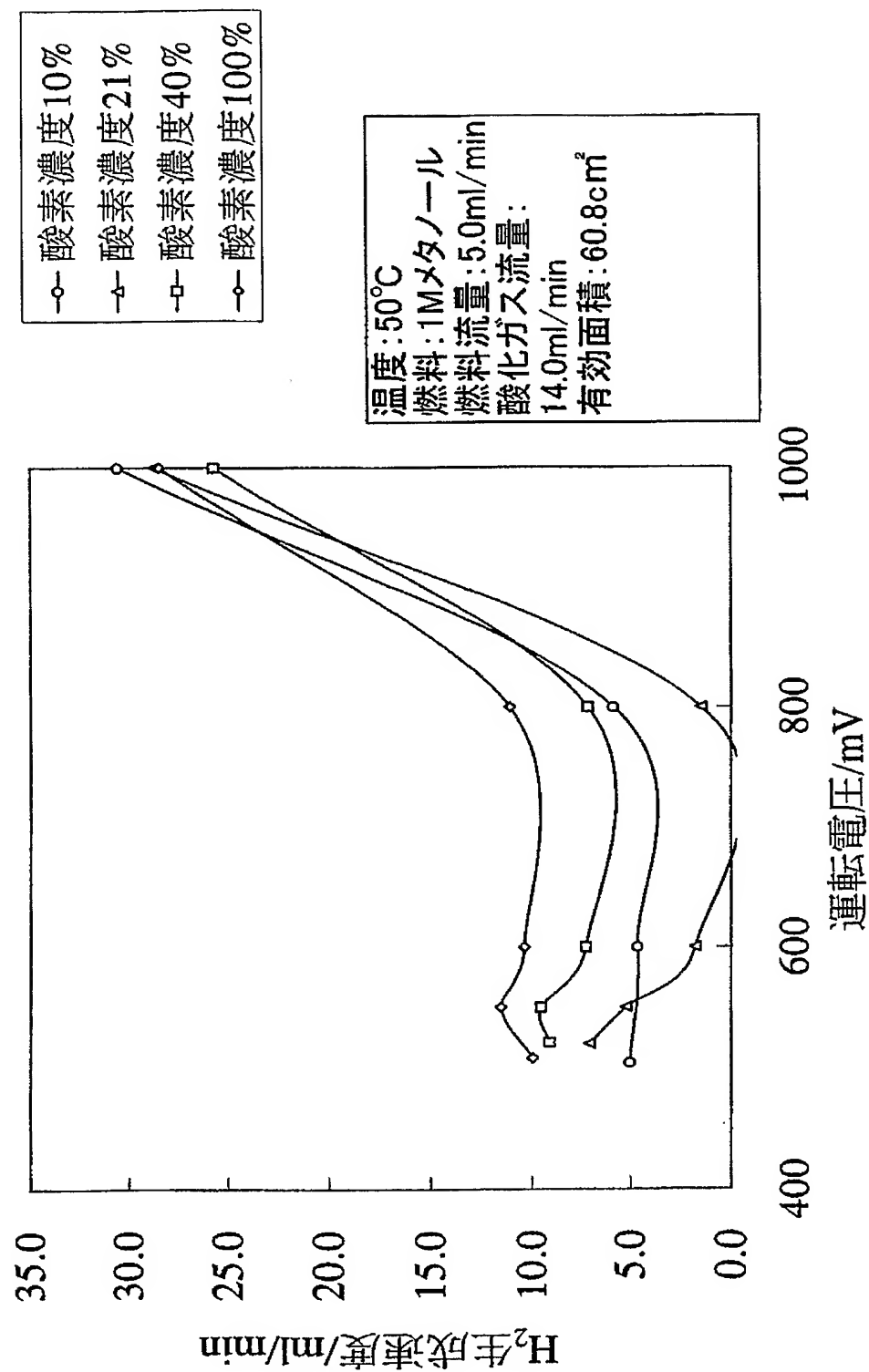
【図 29】



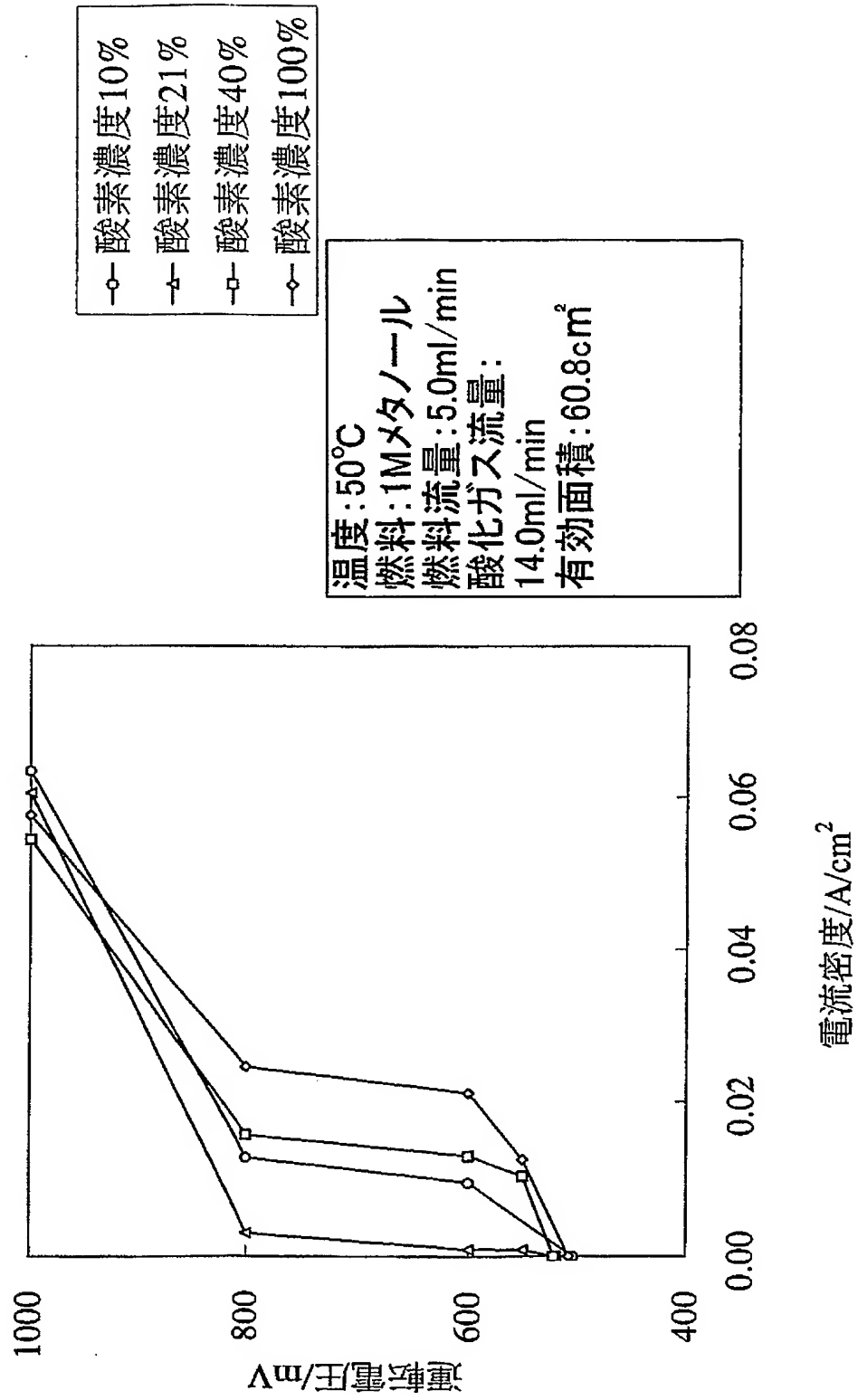
【図 30】



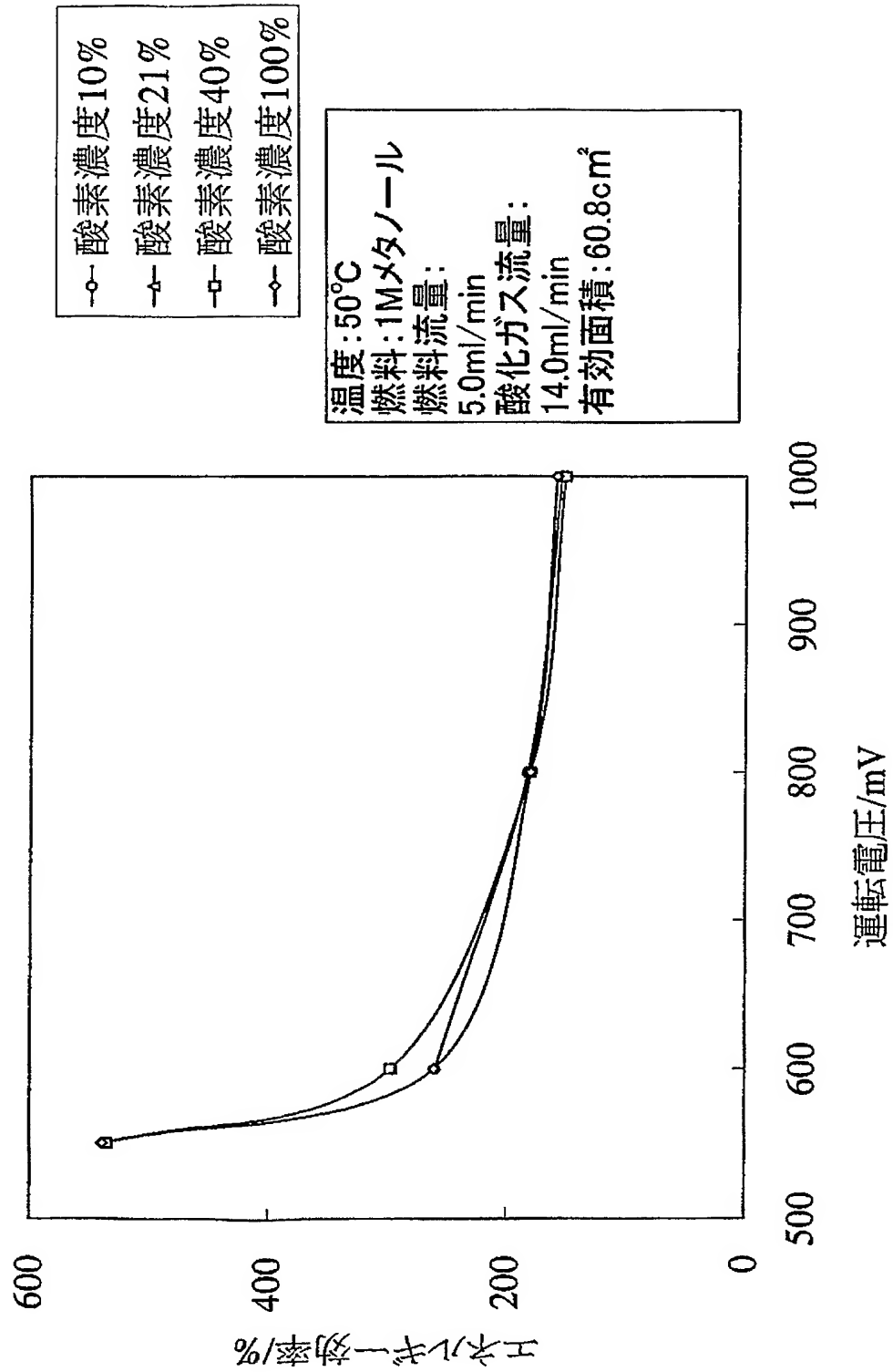
【図 31】



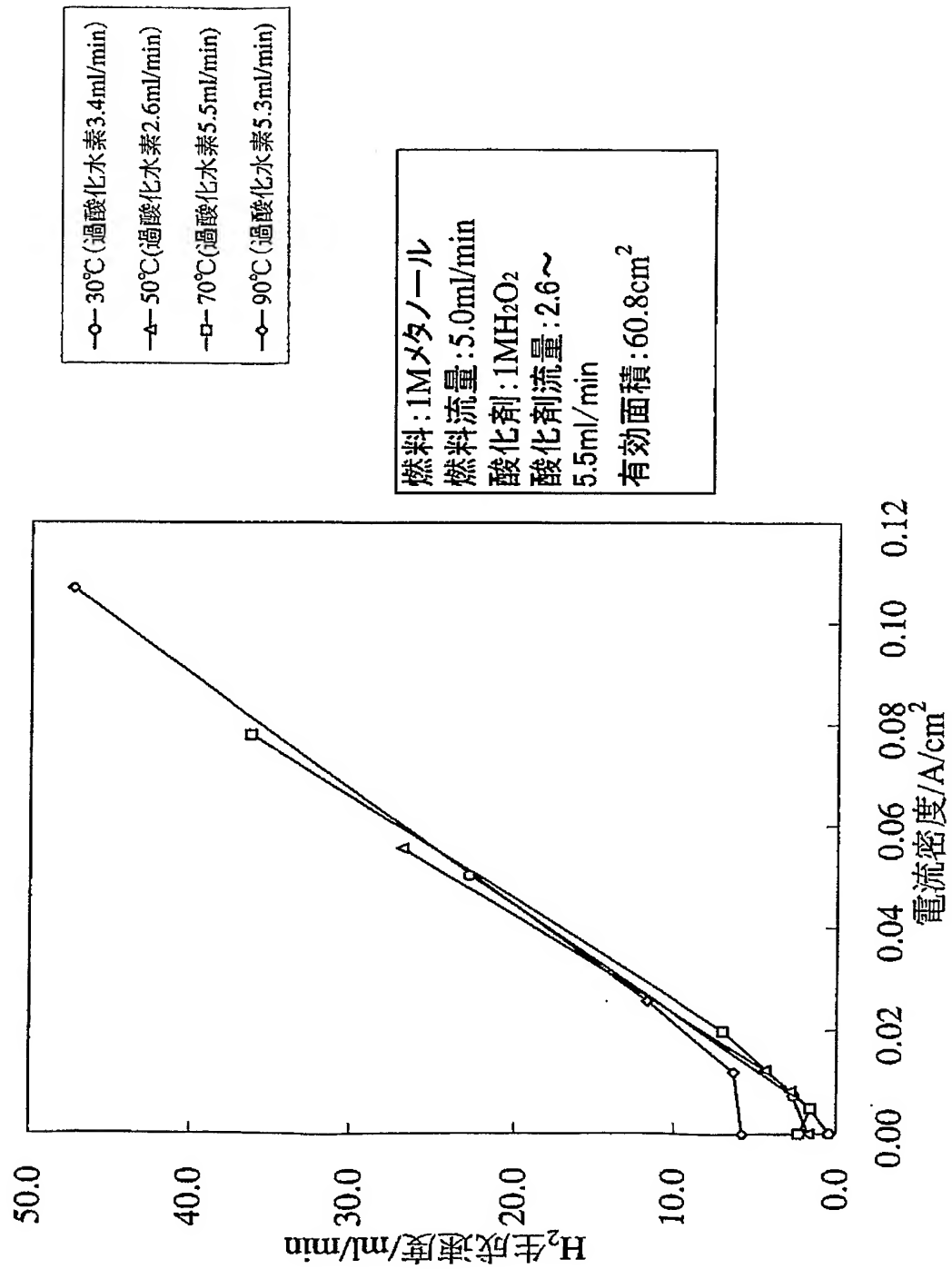
【図 3 2】



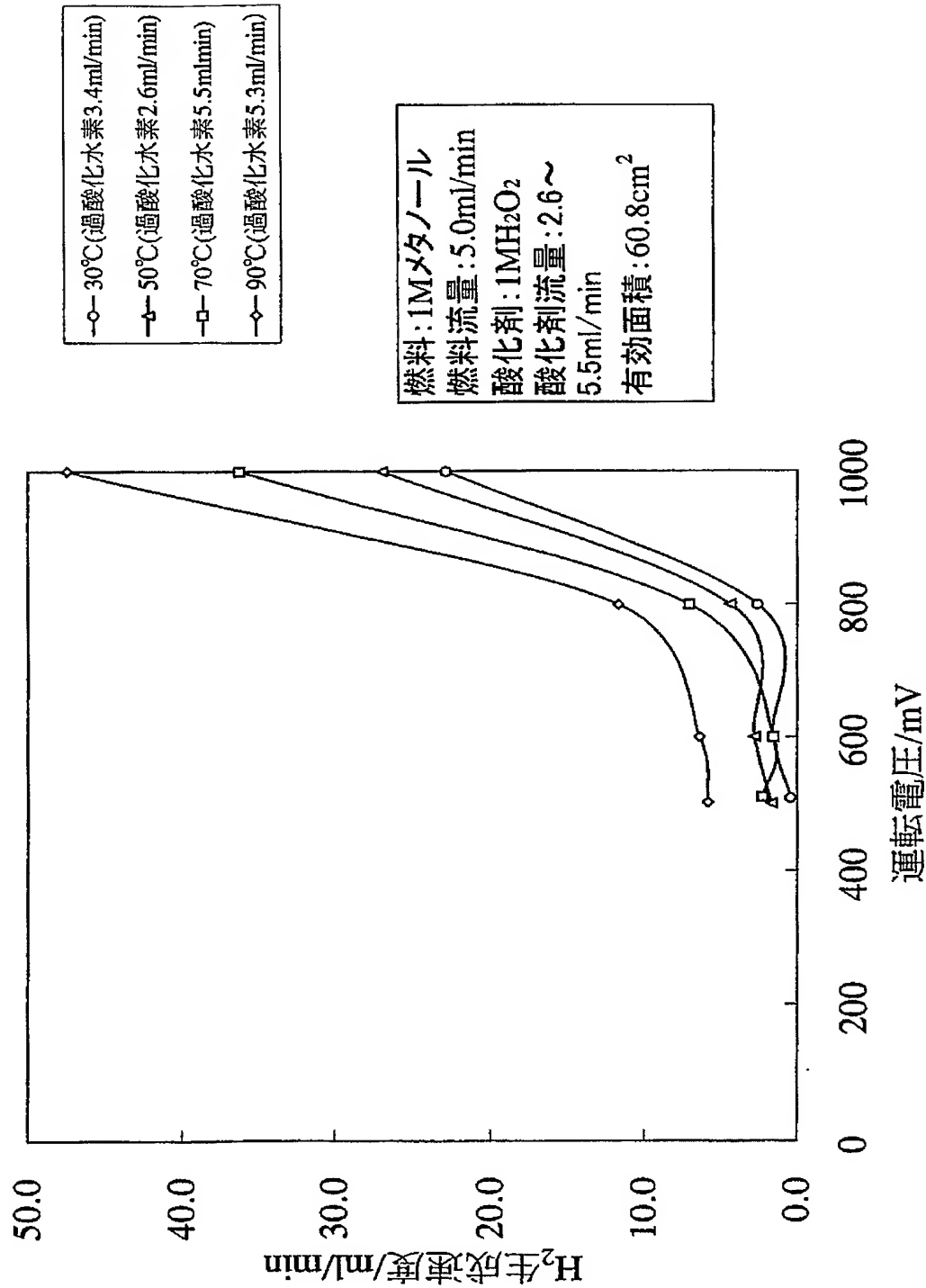
【図 33】



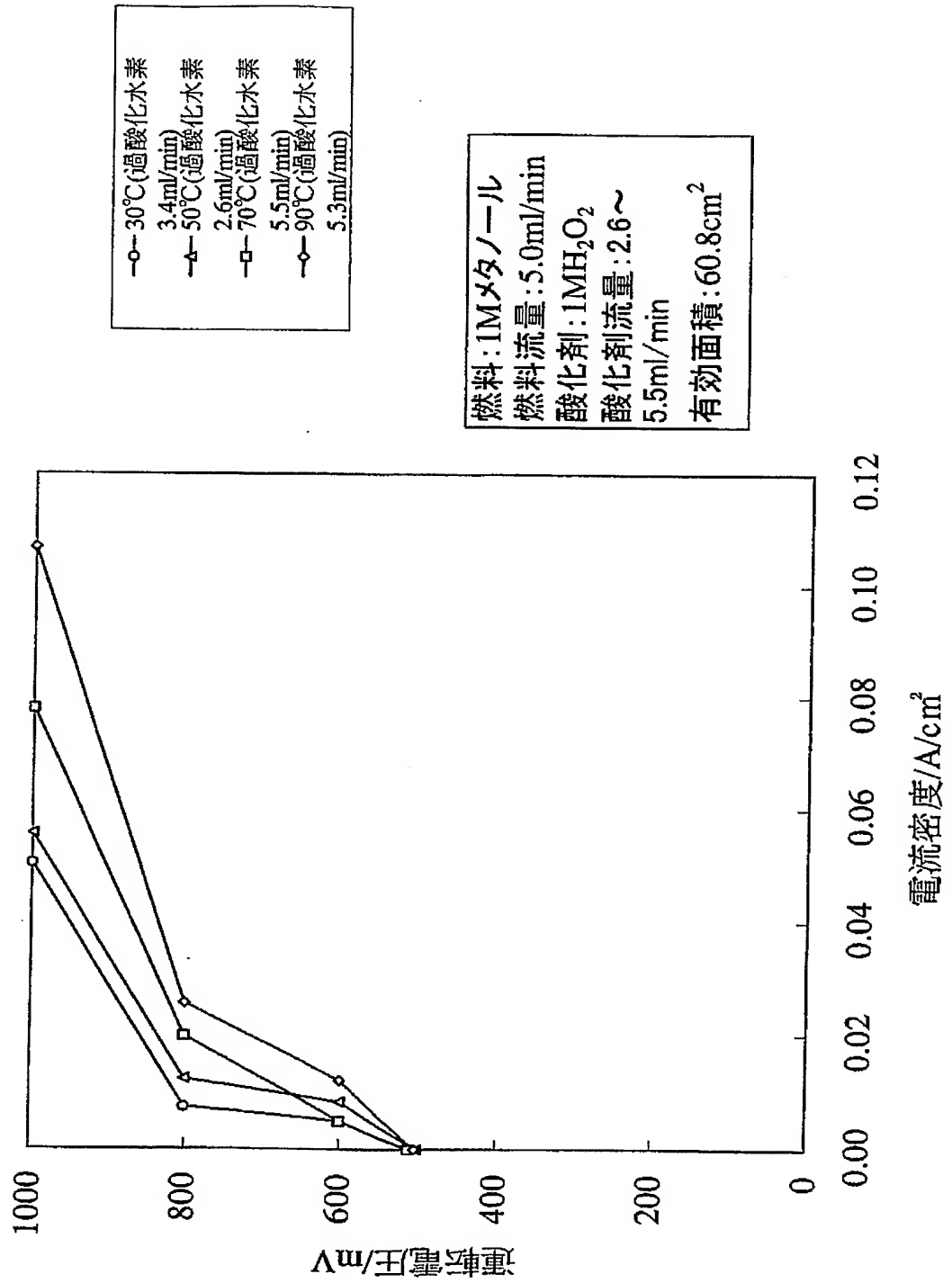
【図 34】



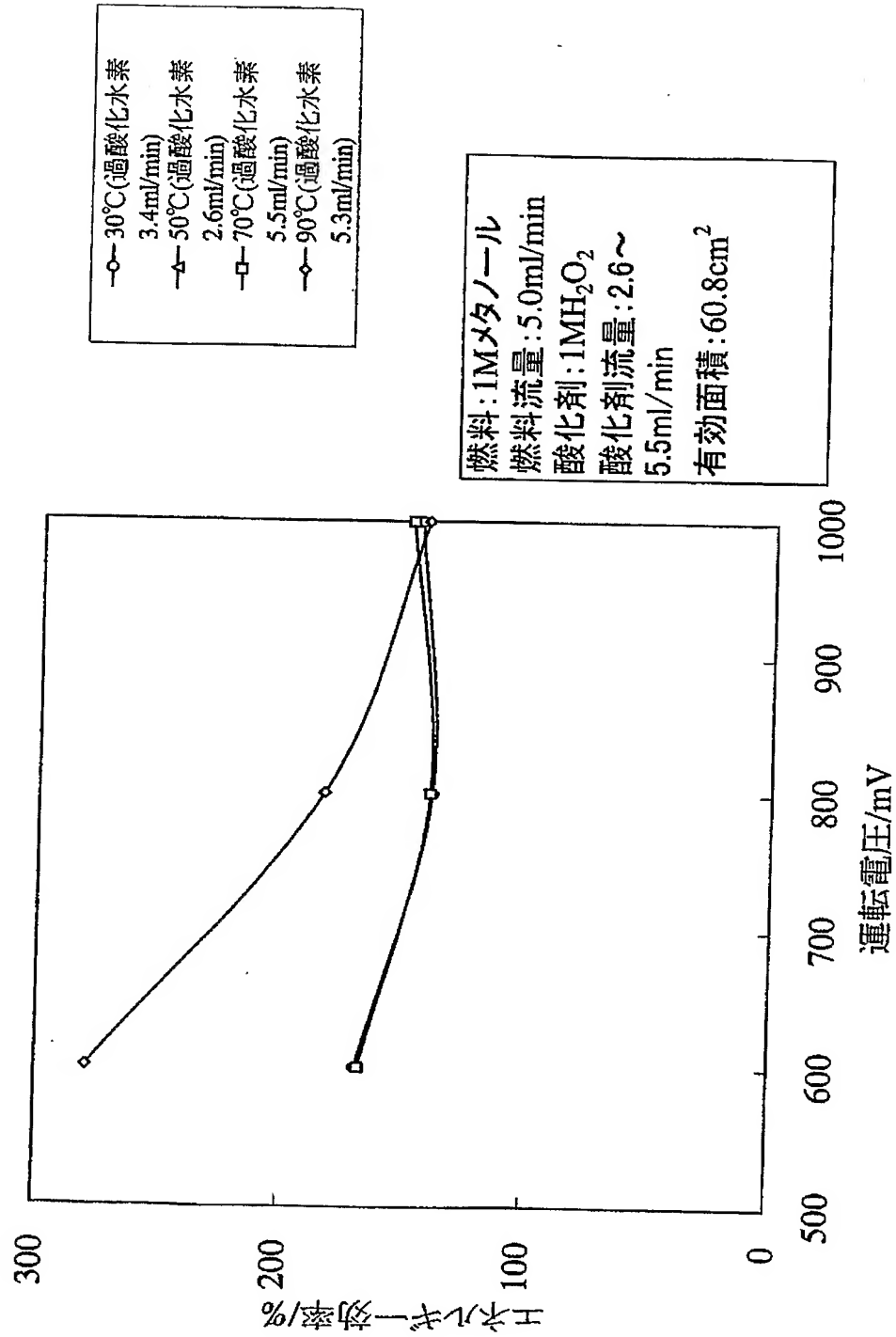
【図 3 5】



【図 36】



【図 37】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外部から少量の電気エネルギーを投入して、低温で有機物を含む燃料を分解し、窒素等の混入の少ない水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその方法に使用する水素製造装置を提供する。

【解決手段】 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその方法に使用する水素製造装置において、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に前記有機物を含む燃料と水を供給し、さらに前記隔膜の他方の面に酸化極を設け、前記酸化極に酸化剤を供給すると共に、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加することにより、前記有機物を含む燃料を分解し燃料極側から水素を含むガスを発生させることを特徴とする。また、前記燃料極と前記酸化極との間の運転電圧（300～1000mV）を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2004-317671

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006688]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1999年 7月 2日
住所変更
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
株式会社ユアサコーポレーション